



Structuration et Propriétés Electroniques de Matériaux pi-Conjugués Modèles Sondées à l'Echelle Moléculaire par Microscopie en Champ Proche

Lorette Scifo

► To cite this version:

Lorette Scifo. Structuration et Propriétés Electroniques de Matériaux pi-Conjugués Modèles Sondées à l'Echelle Moléculaire par Microscopie en Champ Proche. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00196927

HAL Id: tel-00196927

<https://theses.hal.science/tel-00196927>

Submitted on 13 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

présentée par

Lorette SCIFO

en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université Joseph Fourier

Spécialité : Physique

Structuration et Propriétés Électroniques de Matériaux π -Conjugués Modèles Sondées à l'Échelle Moléculaire par Microscopie en Champ Proche

Soutenue publiquement le 8 octobre 2007 devant le jury composé de :

M. Robert BAPTIST	Co-encadrant
M. Martin BRINKMANN	
M. Fabrice CHARRA	Rapporteur
M. Hervé COURTOIS	
M. Jacques COUSTY	Rapporteur
M. Benjamin GRÉVIN	Directeur de thèse
M. Philippe LECLÈRE	

Travaux effectués au sein du LABORATOIRE D'ÉLECTRONIQUE ORGANIQUE
MOLÉCULAIRE ET HYBRIDE - UMR5819 SPrAM CEA/CNRS/UJF

*À M. Barbesier
qui m'a fait aimer la physique.*

Contrairement à ce qui est parfois perçu de l'extérieur, une thèse n'est pas le fruit des efforts d'un seul individu mais résulte d'une alchimie (parfois délicate) entre de nombreux acteurs. À ce titre je souhaiterais remercier tous ceux et celles qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

En premier lieu, rien de tout cela n'aurait été possible sans un cadre d'accueil, et j'exprime donc toute ma reconnaissance au directeur du Laboratoire d'Électronique Moléculaire Organique Hybride, David Djurado, et à son équipe. Cette reconnaissance s'étend par ailleurs à l'échelon supérieur, représenté par Jean-Pierre Travers, qui prit au début de ma thèse la tête de l'UMR 5819 - Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires, dont dépend le LEMOH. Je remercie de plus ce dernier des discussions que nous avons pu avoir et de l'intérêt humain qu'il m'aura montré à ces occasions.

À l'autre extrémité se trouvent les personnes qui ont finalement évalué ce travail de thèse. Je remercie donc les membres de mon jury de thèse pour le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer.

Merci à Jacques Cousty et Fabrice Charra d'avoir accepté d'être mes rapporteurs. Je leur exprime à tous deux ma gratitude pour l'attention avec laquelle ils ont lu ce manuscrit, avec une mention spéciale à Fabrice Charra qui, par ses questions, m'a laissé entrevoir les grandes qualités scientifiques et humaines que m'avait décrites Fabrice Mathevet. Je tiens à lui signifier à quel point j'ai été heureuse de le rencontrer à l'occasion de cette soutenance.

Merci aussi à Hervé Courtois et Martin Brinkman qui, bien qu'ils ne soient pas spécialistes de tous les aspects de mon sujet, lui ont accordé leur intérêt.

Enfin merci à Philippe Leclère pour sa bonne humeur lors de ses visites au laboratoire, sa correction détaillée du manuscrit et son support technique le jour de la soutenance.

Au cours de ces trois années j'ai pu me rendre compte, par ma propre expérience, mais aussi par celle d'autres amis doctorants, à quel point le rôle du directeur de thèse pouvait être crucial. Je tiens à ce que Benjamin Grévin sache à quel point il a été excellent dans ce rôle. Grâce à son grand sens des responsabilités et sa disponibilité, il a toujours fait en sorte que ma thèse se déroule dans les meilleures conditions possibles. Pour ceci, pour son enseignement scientifique et pour avoir su m'écouter et me laisser prendre mon indépendance au cours de ma deuxième année, je lui suis profondément reconnaissante. Je profite de l'occasion que m'offrent ces quelques pages pour lui exprimer l'estime que je lui porte en tant que scientifique et lui dire que, malgré nos différences de caractères, j'ai énormément apprécié sa compagnie et son encadrement.

Je remercie aussi Robert Baptist, qui en sa qualité de co-encadrant, a su me consacrer du temps aussi bien pour s'enquérir de l'avancée de mes recherches, que pour répondre à mes questions sur mon orientation de carrière. Les discussions que nous avons eu avec lui nous ont souvent amenés à considérer nos résultats sous un autre angle. Bien que je n'ai pas toujours eu le temps de les mettre en pratique, je le remercie aussi pour les nombreuses suggestions de mesures ou d'analyses qu'il a pu me faire en ces occasions. Enfin merci beaucoup de la foi que tu as placée en moi... Je ne suis pas sûre qu'elle soit méritée.

Envers Mickaël Brun, qui a été mon collègue puis mon voisin de bureau, mais avant tout un ami pendant ces trois ans, j'éprouve une profonde gratitude. D'abord pour sa capacité d'écoute

et les longues discussions durant lesquelles il a du parfois me remonter le moral. Pour son sens de l'humour, sa psychomollesse et sa philosophie de vie. Enfin pour sa grande curiosité scientifique, que j'admire énormément, même si elle a pu m'agacer lorsqu'elle se manifestait sous la forme de questions auxquelles je ne savais pas répondre. Merci de ta présence durant ces trois années. Pour moi tu seras toujours un ours quoiqu'en disent les autres.

Je me dois aussi d'exprimer mes remerciements à toutes les personnes que j'ai côtoyées de manière plus ponctuelle.

À Patrice Rannou pour les solutions de polymère et les réponses qu'il a apportées à mes questions de chimie. De par sa proximité avec Benjamin j'ai pu le connaître un peu mieux et j'en suis heureuse.

À nos collègues théoriciens. Merci à Mathieu Dubois et Alejandro Lopez-Bezanilla pour leur travaux de modélisation et pour le temps qu'ils ont passé à me les expliquer. Désolée du harcèlement que j'ai pu vous faire subir dans certains cas...

Merci aussi à leur chef Stéphan Roche de s'être toujours intéressé à nos travaux et d'y avoir consacré un peu de son temps et de son équipe.

Enfin, et bien que je n'ai jamais travaillé directement avec eux, je souhaite aussi saluer chaleureusement François Triozon, dont les talents de danseur auront alimenté bon nombre de discussions, et Yann-Michel Niquet, qui m'aura permis de faire de jolies randonnées et de passer quelques soirées très agréables. Désolée Yann-Michel de n'avoir pas répondu plus souvent présente à tes invitations et merci d'avoir continué à me les envoyer.

Un grand merci à Philippe Montmayeul, dont la compétence en mécanique et la grande efficacité nous auront bien souvent sortis d'un mauvais pas.

À Renaud Demadrille pour ses molécules et pour cette fameuse glace à la Clairette de Die.

Aux collègues Japonais de Benjamin, Shukichi Tanaka, Mitsuru Inada et Hitoshi Suzuki, qui m'ont accordé leur confiance lorsque j'ai travaillé dans leur laboratoire et m'ont fait découvrir leur pays.

Enfin merci beaucoup aux doctorants et post-doctorants du laboratoire. Julia, Myriam, Peter (j'espère que tu ne le prendra pas mal si je t'ai assimilé aux non-permanents...), Sandrine, Mustapha, Dmitri, Pierre, Emanuela, François, Nicolas, Virginie, j'aurais mis du temps à vous connaître mais je veux que vous sachiez que votre compagnie m'a été très agréable.

Pour clore ces remerciements je voudrais m'adresser dans un contexte moins professionnel à toutes les personnes qui m'ont soutenue ou supportée durant ces trois et qui de ce fait m'ont permis de mener tout ceci à bien.

En premier lieu je souhaite remercier ma famille et en particulier ma mère et ma soeur Pascale qui ont dû endurer mes plaintes au téléphone durant les phases creuses de la rédaction. Un grand bravo à ma mère qui est parvenue à lire ce manuscrit dans son intégralité.

Mon père qui est à l'origine de mon goût pour les sciences.

Mes grand-parents dont la présence le jour de la soutenance m'a réjouie. Je mesure la fatigue et les soucis qu'a pu leur occasionner le déplacement et je ne leur en suis que plus reconnaissante.

Merci aussi Christian et Babeth de l'intérêt que vous m'avez toujours témoigné et qui s'est une fois de plus exprimé ce jour-là. J'espère pouvoir vous le rendre un jour. Estelle j'espère que ma soutenance ne t'aura pas découragée de poursuivre dans cette voie.

À Benoît, dont la compréhension et la patience lors de cette période m'ont impressionnée, j'exprime toute ma reconnaissance. Je crois que je ne pouvais pas rêver de meilleur soutien.

Enfin un grand merci à tous mes amis pour leur dynamisme incroyable. Il aura permis à certains d'entre vous d'être présents à la soutenance et je voulais que vous sachiez combien cela avait compté pour moi.

Table des matières

Liste d'acronymes	1
Introduction	3
Bibliographie	7
1 Dispositif expérimental et notions physiques	9
1.1 Environnement de travail	9
1.2 Échantillons	12
1.2.1 Les matériaux π -conjugués	12
1.2.2 Description des composés de la thèse	14
1.2.3 Préparation des échantillons	15
1.2.4 Traitement <i>in situ</i>	18
1.3 Techniques d'analyse : microscopies de champ proche	19
1.3.1 Microscopie à effet tunnel	20
1.3.2 Microscopie à force atomique	24
1.3.3 Le VT-AFM	30
Bibliographie	35
2 Monocouches auto-assemblées des monomères B4OTF et B5OTF	41
2.1 Cristaux 2D : étude structurale et orientations	42
2.2 B4OTF : Étude d'une maille élémentaire	45
2.2.1 Analyse conformationnelle	46
2.2.2 Chiralité	50
2.3 B5OTF : Influence des chaînes alkyles	52
2.3.1 Analyse conformationnelle	53
2.3.2 Recuit d'une monocouche de B5OTF	57
Bibliographie	61
3 Monocouches de Poly(3-dodécylthiophène) sur HOPG	63
3.1 Structure d'une monocouche de P3DDT	65
3.1.1 Caractérisation locale de la monocouche	66
3.1.2 Amélioration des propriétés cristallines	70
3.2 Du 2D vers le 3D	77
3.2.1 Une deuxième couche partiellement nucléée	77
3.2.2 Croissance 3D	78
3.2.3 Structuration de la deuxième couche	81
Bibliographie	86

4 Propriétés électroniques	93
4.1 Spectroscopie tunnel sur une monocouche de P3DDT	94
4.1.1 Spectres I(V) et gap HOMO-LUMO	95
4.1.2 Variations locales de la densité d'état	101
4.2 Spectroscopie tunnel sur des chaînes P2 isolées et peu structurées	104
4.3 Effet de la structuration sur les propriétés électroniques	109
4.3.1 Interprétation de la surbrillance	109
4.3.2 Propriétés électroniques de deux chaînes π -stackées	113
Bibliographie	122
Conclusions	127
Bibliographie	129
Liste des figures	130
Liste des Tableaux	132
Annexes	133
A Détail de la modélisation de l'assemblage de B4OTF et B5OTF (M. Linares)	135
B Publication des mesures CITS sur P3DDT(partie expérimentale)	147
C Publication des mesures CITS sur P3DDT(partie théorique)	157

Liste d'acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy, <i>Microscopie à force atomique</i>
AM-AFM	Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy, <i>AFM en modulation d'amplitude, encore appelé mode contact intermittent ou Tapping®</i>
B4OTF	2,7-Bis(4-octylthien-2-yl)-fluoren-9-one
B5OTF	2,7-Bis(5-octylthien-2-yl)-fluoren-9-one
CCD	Charge Coupled Device, <i>Dispositif à transfert de charge</i>
CITS	Current Imaging Tunneling Spectroscopy, <i>Spectroscopie de courant tunnel 2D</i>
DFT	Density Functional Theory, <i>Théorie de la fonctionnelle de la densité</i>
DRFMC	Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
EFM	Electrostatic Force Microscopy, <i>Mode électrostatique de l'AFM</i>
FM-AFM	Frequency Modulation Atomic Force Microscopy, <i>AFM en modulation de fréquence, parfois appelé mode non-contact</i>
GGA	Generalized Gradient Approximation, <i>Approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité</i>
GPC	Gel Permeation Chromatography
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital, <i>Dernière orbitale moléculaire occupée</i>
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite, <i>Graphite de très haute qualité fabriqué par des techniques de pyrolyse</i>
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy, <i>Mode potentiométrique de l'AFM, autre nom du SKPM</i>
LDA	Local Density Approximation, <i>Approximation locale de la théorie de la fonctionnelle de la densité</i>
LEED	Low Energy Electron Diffraction, <i>Diffraction d'électrons lents</i>
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital, <i>Première orbitale moléculaire vide</i>
MFM	Magnetic Force Microscopy, <i>Dérivé de l'AFM sondant les forces magnétiques</i>
OLED	Organic Light Emitting Diode, <i>Diode électro-luminescente organique</i>
P3AT	poly(3-alkylthiophène)
P3DDT	poly(3-dodécylthiophène)
P3HT	poly(3-hexylthiophène)
PDA	polydiacétylène
PDOBTf	poly(dioctylbithiophène- <i>alt</i> -fluorenone)

PLL	Phase Locked Loop, <i>Détection électronique à verrouillage de phase</i>
PPE	poly(<i>p</i> -phénylène-éthynylène)
SEC	Size Exclusion Chromatography, <i>Chromatographie d'exclusion stérique</i>
SKPM	Scanning Kelvin Probe Microscopy, <i>Mode potentiométrique de l'AFM, autre nom du KPFM</i>
SPSMS	Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité
STM	Scanning Tunneling Microscopy, <i>Microscopie à effet tunnel</i>
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy, <i>Spectroscopie tunnel</i>
TCB	Trichlorobenzène
UHV	Ultra-High Vacuum, <i>Ultra-vide</i>
UPS	Ultra-Violet Photoemission Spectroscopy, <i>Spectroscopie de photoélectrons ultra-violets</i>
VT-AFM	Variable Temperature Atomic Force Microscope, <i>Nom du microscope sur lequel ont été effectuées les mesures</i>
XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy, <i>Spectroscopie de photoélectrons X</i>

Introduction

La nécessité, née de la tendance actuelle à la miniaturisation, de comprendre les lois régissant le comportement de la matière à l'échelle nanométrique, et d'apprendre à les contrôler pour réaliser des objets nanostructurés, a stimulé le développement de nouveaux outils et procédés. Les microscopies de champ proche, qui permettent de visualiser dans l'espace direct de telles structures, en sont un exemple frappant. Ce développement instrumental a été particulièrement critique dans le domaine de l'électronique, où les technologies de photolithogravure ont été continuellement améliorées afin de suivre l'évolution de la loi de Moore [1]. Leur ultime limite, qui est liée à la longueur d'onde du rayonnement utilisé, devrait néanmoins être atteinte aux prochains nœuds technologiques. À cela s'ajoute une remise en question des architectures classiques, inadaptées aux dimensions de plus en plus réduites des composants. L'industrie de l'électronique telle que nous la connaissons semble donc devoir subir des modifications importantes dans les années à venir. Si des efforts considérables sont portés sur la mise au point de techniques et d'architectures de substitution toujours basées sur le silicium, ce contexte a aussi encouragé la recherche de solutions alternatives.

Parmi elles, l'électronique moléculaire et organique, dans laquelle nanotubes de carbones, molécules ou polymères π -conjugués, sont envisagés comme éléments actifs du composant, semble très attrayante, la chimie offrant de multiples possibilités pour structurer et fonctionnaliser ces objets. Deux approches doivent être distinguées :

- dans la première, une molécule unique intègre l'ensemble des fonctionnalités du composant. Ce concept a vu le jour en 1974 avec l'article visionnaire d'Aviram et Ratner [2], où la suggestion d'utiliser une molécule de structure donneur-espaceur-accepteur en tant que diode a été formulée pour la première fois. Depuis, les progrès de la chimie moléculaire et supramoléculaire ont mis à la disposition des chercheurs une grande variété de fonctions chimiques, permettant d'imaginer des composants de plus en plus complexes. Ainsi les références aux transistors [3], interrupteurs [4] ou mémoires moléculaires, se sont multipliées, certains allant jusqu'à prédire que des dispositifs unimoléculaires pourraient effectuer des opérations nécessitant jusqu'ici plusieurs de ces composants [5, 6]. Pendant longtemps, les réalisations expérimentales se sont heurtées à l'incapacité à connecter une molécule unique. Celle-ci a pu être surmontée grâce à l'apparition des microscopes de champ proche, mais l'étape suivante, qui consiste à assembler et interconnecter les composants moléculaires en un circuit électronique, n'a, à ce jour, pas été franchie ;
- dans la seconde, les molécules ne sont plus conçues comme des objets individuels mais comme constituants d'un matériau. L'architecture traditionnelle des composants est conservée mais le procédé de fabrication peut être différent. En effet, l'électronique conventionnelle suit une logique dite «top-down», dans laquelle des structures micro- ou nanoscopique sont usinées dans le solide massif. Les matériaux organiques permettent

d'explorer d'autres voies, dont la plus célèbre est la démarche inverse «bottom-up», dans laquelle on cherche à assembler les molécules et macromolécules à partir de leur briques élémentaires. Les réalisations expérimentales dans ce domaine sont beaucoup plus avancées, puisqu'elles exploitent des technologies déjà existantes, et les publications rapportant la fabrication de transistors à effet de champ (OFET) [7] ou de diodes électro-luminescentes organiques (OLED) [8] sont à présent légion. Bien que les performances de ces dispositifs soient encore loin d'égaler celles de composants à base de silicium, elles sont à présent suffisantes pour des applications à basse consommation. Des prototypes d'étiquettes radiofréquence, ou d'écrans à matrices actives pilotés par des réseaux de transistors organiques ont ainsi été présentés ces dernières années tandis que les écrans à base d'OLEDs, actuellement commercialisés dans les téléphones portables ou les appareils photos, sont pressentis dans les années à venir pour de nouveaux modèles de téléviseurs.

Bien qu'ils ne correspondent *stricto sensu* à ces définitions, les termes d'électronique moléculaire et d'électronique organique seront employés pour décrire la première et la seconde approche, respectivement.

Les travaux menés au cours de cette thèse ont été inspirés par les problématiques fondamentales de l'électronique organique. Celles-ci concernent principalement la manière dont s'effectue le transport dans le matériau semiconducteur du composant, ainsi que les éléments extrinsèques ou intrinsèques pouvant l'influencer. L'importance de la structuration des films, notamment, n'est plus à démontrer.

Elle s'illustre dans les dispositifs de transistors à effet de champ à base de «petites» molécules, par le fait que les meilleures mobilités sont obtenues pour des échantillons monocristallins [9–14]. Dans les systèmes polycristallins, les joints de grains, où les porteurs de charge restent piégés [15, 16], freinent le transport.

Le cas des polymères est plus complexe, puisque les films possèdent généralement une structure semi-cristalline, entremêlant zones cristallisées et amorphes. Comme le soulignent Surin *et al.* [17], l'influence de la microstructure sur les propriétés de transport n'est pas toujours claire et on peut trouver, dans la littérature, des rapports contradictoires. Kline *et al.* suggèrent, par exemple, que les architectures fibrillaires obtenues pour des polymères de faibles masses moléculaires, sont défavorables au transport des charges [18], alors que Wang *et al.* relient eux l'apparition de ces fibrilles à une augmentation de la mobilité sous effet de champ [19]. L'apparente contradiction de ces observations est due à la variété des facteurs pouvant affecter la structuration et les performances des films polymères, parmi lesquels on peut citer la masse moléculaire [18, 20–22], la technique de dépôt [17, 23], le solvant utilisé [17, 24] ou encore le choix du substrat. D'autre part, la relation entre la structure et les propriétés électroniques des polymères est encore compliquée par le caractère multi-échelle du désordre, celui-ci pouvant survenir à la fois à une échelle inter- et intra-moléculaire. Malgré ces inconvénients, l'intérêt pour les polymères π -conjugués n'a cessé de grandir, depuis la mise en évidence de la conductivité du polyacétylène dopé en 1977 par A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid and H. Shirakawa. Ces travaux, récompensés en 2000 par le prix Nobel de Chimie, ouvrent en effet la perspective d'une électronique à bas coût, basée sur des méthodes de dépôt au départ d'une solution.

La structuration des films organiques apparaît donc comme l'un des éléments clés permettant d'influer sur le transport électronique, et la compréhension du lien les unissant est l'un des enjeux majeurs de l'électronique organique. Dans cet objectif, il est souvent fait appel aux

microscopies de champ proche, qui étant donné les dimensions des matériaux π -conjugués, sont toute désignées pour des caractérisations structurales et éventuellement électriques⁽¹⁾. Elles sont de plus particulièrement adaptées à l'étude de ces systèmes parfois désordonnés, dans lesquels elles permettent de mettre en évidence des inhomogénéités, non détectées par les mesures de diffraction X. L'investigation de la relation entre les propriétés structurales et électroniques des matériaux organiques peut se faire selon deux approches :

- une approche que nous qualifierons d'approche «dispositif», dans laquelle le matériau est étudié au sein d'un composant électronique. Il est ainsi possible de relier directement la structure du film organique à la performance du dispositif. L'influence de paramètres extrinsèques, tels que l'architecture adoptée ou l'isolant de grille, peut aussi être étudiée, ce qui permet d'obtenir une vision assez globale du problème. En contrepartie, il est parfois difficile de séparer les contributions extrinsèques au transport, des caractéristiques purement dues au matériau et à sa structuration. De plus, le substrat isolant impose de travailler en microscopie à force atomique (en anglais Atomic Force Microscopy (AFM)), qui, dans le mode contact intermittent principalement utilisé pour ces études, n'atteint pas un niveau de résolution suffisant pour observer l'arrangement des molécules au sein du film. L'étude structurale reste donc limitée à une caractérisation de la morphologie aux échelles sub-mésoscopiques.
- une approche que nous qualifierons de «fondamentale», dans laquelle on cherche à mettre en évidence et à comprendre les mécanismes régissant la structuration. Idéalement, cela requiert une résolution moléculaire, voire sub-moléculaire, et le microscope à effet tunnel qui permet d'atteindre ces niveaux de résolution sera donc employé la plupart du temps. Il offre de plus la possibilité, grâce à ses modes spectroscopiques, de sonder les propriétés électroniques intrinsèques des matériaux et de les relier éventuellement à des conformations locales. Ces mesures sont cependant limitées aux substrats conducteurs et la configuration dispositif doit être abandonnée. Cette démarche fondamentale a été très sollicitée pour étudier le phénomène d'auto-assemblage. Son principe, qui constitue l'une des bases de la chimie supramoléculaire [25, 26], repose sur l'utilisation d'interactions intermoléculaires faibles afin d'induire une structuration spontanée des molécules. À ce jour, cette voie semble la plus prometteuse pour contrôler l'organisation des matériaux π -conjugués.

Ces deux approches reflètent la dualité de l'attrait des chercheurs pour l'électronique organique : si les motivations économiques et industrielles sont à l'origine du développement actuel de ce domaine de recherche, il soulève aussi un certain nombre de problématiques fondamentales, pour lesquelles l'intérêt technologique s'est vu renouvelé.

Dans ce mémoire, nous présentons les résultats de nos investigations quant à l'influence de la structure des matériaux π -conjugués sur leur propriétés électroniques. Une démarche fondamentale a été suivie, les matériaux ayant été déposés sous forme de monocouches sur une surface conductrice, le graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), puis étudiés par microscopie à effet tunnel (en anglais Scanning Tunneling Microscopy (STM)), afin de pouvoir observer des conformations locales. Les composés étudiés au cours de la thèse nous ont permis d'aborder deux grandes classes de matériaux de l'électronique organique, les molécules et les polymères π -conjugués, dont nous avons brièvement décrit les propriétés électroniques et structurales un peu plus haut.

⁽¹⁾ modes EFM ou SKPM

L'objectif de nos travaux a été de dégager l'effet de conformations locales inter- et intra-moléculaires de chaînes de polymère, sur leur structure électronique intrinsèque. Les petites molécules ont été étudiées en tant que systèmes modèles, afin de mettre en avant les spécificités liées à la classe de matériaux que constituent les polymères. Le mémoire s'articule autour de deux grand axes :

- le premier est une analyse des propriétés d'organisation de nos composés et notamment de leur capacité à s'auto-assembler. Il regroupe les chapitres 2 et 3.
- le second traite des propriétés électroniques du polymère en fonction de sa configuration et ne concerne que le chapitre 4

Le chapitre 1 définit les notions auxquelles font appel les trois chapitres suivants. Les caractéristiques des matériaux π -conjugués y sont présentées ainsi les principes de base de la microscopie à effet tunnel et à force atomique. Une description du mode opératoire, allant de l'environnement de travail aux mesures de champ proche, en passant par la préparation des échantillons, y est aussi donnée.

Le chapitre 2 est consacré à une étude comparative de l'auto-assemblage de deux molécules voisines, 2,7-Bis(4-octylthien-2-yl)-fluoren-9-one (B4OTF) et 2,7-Bis(5-octylthien-2-yl)-fluoren-9-one (B5OTF). L'effet de la légère différence de structure entre ces deux molécules sera discuté en regard de modélisations réalisées par M. Linares, D. Beljonne et R. Lazzaroni à l'Université de Mons-Hainaut. Ces investigations nous permettront de mettre en évidence les interactions déterminant l'agencement des molécules les unes par rapport aux autres. Suite à l'observation de domaines énantiomères dans les films de B4OTF, nous développerons une réflexion sur l'origine possible de la chiralité dans les monocouches. Les films de B5OTF seront ensuite analysés de la même manière. Enfin, comme nous l'avons déjà mentionné, la structuration de ces molécules nous servira par la suite de référence pour l'étude du polymère.

Le chapitre 3 est centré sur l'étude des propriétés structurelles d'un polymère de la famille des polythiophènes, le poly(3-dodécylthiophène) (P3DDT). L'étude de monocouches auto-organisées nous permettra, dans un premier temps, de dégager les spécificités de ces matériaux par rapport aux petites molécules. Ces monocouches seront ensuite traitées par des cycles de recuits post-deposition, ce qui résultera en une nette amélioration des propriétés cristallines de nos films. Enfin l'augmentation du taux de couverture nous permettra d'étudier les stades initiaux de la croissance 3D.

Pour finir, la relation entre les propriétés électroniques du polymère et la conformation inter- ou intra-moléculaire des chaînes sera investiguée au chapitre 4 par spectroscopie tunnel 2D. Dans l'étude de la monocouche, l'existence de transferts de charges ainsi que l'influence de la longueur de chaînes et du repliement seront discutés. Le phénomène de π -stacking sera abordé, pour la deuxième couche, suivant trois étapes :

- dans un premier temps, les résultats de mesures spectroscopiques sur des chaînes non structurées seront commentés ;
- dans un second temps, une étude comparative STM/FM-AFM, nous permettra de déterminer l'origine d'une surbrillance présente sur certaines chaînes de la double couche ;
- enfin, les propriétés électroniques des chaînes de la deuxième couche, seront analysées de manière phénoménologique à partir de résultats préliminaires des modélisations. Dans

cette dernière partie, nous tenterons de prédire l'existence d'un contraste spectroscopique entre les différents types de chaînes, ainsi que sa signification.

Bibliographie

- [1] Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits . *Electronics* **38**, 114–117 (1965).
- [2] Aviram, A. and Ratner, M. A. Molecular Rectifiers . *Chem. Phys. Lett.* **45**, 2049–2052 (1974).
- [3] Kubatkin, S., Danilov, A., Hjort, M., Cornil, J., Brédas, J. L., Stuhr-Hansen, N., Hedegard, P., and Bjornholm, T. Single electron transistor with a single conjugated molecule . *Curr. Appl. Phys.* **4**, 554–558 (2004).
- [4] Chen, F., He, J., Nuckolls, C., Roberts, T., Klare, J. E., and Lindsay, S. A Molecular Switch Based on Potential-Induced Changes of Oxidation State . *Nano. Lett.* **5**, 503–506 (2005).
- [5] Ami, S., Hliwa, M., and Joachim, C. Balancing a four-branch single-molecule nanoscale Wheatstone bridge . *Nanotechnology* **14**, 283–289 (2003).
- [6] Hliwa, M., Ami, S., and Joachim, C. A 3-terminal single molecule nanoscale amperometer . *Chem. Phys. Chem* **425**, 356–360 (2006).
- [7] Reese, C. and Bao, Z. Organic single-crystal field-effect transistors . *Mater. Today* **10**(3), 20–27 (2007).
- [8] Dai, L., Winkler, B., Dong, L., Tong, L., and Mau, A. W. H. Conjugated Polymers for Light-Emitting Applications . *Adv. Mater.* **13**, 915–925 (2001).
- [9] Moon, H., Zeis, R., Borkent, E. J., Besnard, C., Lovinger, A. J., Siegrist, T., Kloc, C., and Bao, Z. Synthesis, Crystal Structure, and Transistor Performance of Tetracene Derivatives . *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15322–15323 (2004).
- [10] Podzorov, V., Menard, E., Borissov, A., Kiryukhin, V., Rogers, J. A., and Gershenson, M. E. Intrinsic Charge Transport on the Surface Of Organic Semiconductors . *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086602 (2004).
- [11] Sundar, V. C., Zaumseil, J., Podzorov, V., Menard, E., Willet, R. L., Someya, T., Gershenson, M. E., and Rogers, J. A. Elastomeric Transistor Stamps : Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals . *Science* **303**, 1644–1646 (2004).
- [12] Zeis, R., Besnard, C., Siegrist, T., Schlockermann, C., Chi, X., and Kloc, C. Field Effect Studies on Rubrene and Impurities of Rubrene . *Chem. Mater* **18**, 244–248 (2006).
- [13] Jurchescu, O. D., Popinciuc, M., van Wees, B. J., and Plastra, T. T. M. Inteface-Controlled, High-Mobility Organic Transistors . *Adv. Mater.* **19**, 688–692 (2007).
- [14] Takeya, J., Yamagishi, M., Tominari, Y., Hirahara, R., Nakazawa, Y., Nishikawa, T., Kawase, T., Shimoda, T., and Ogawa, S. Very-high mobility organic single-crystal transistors with in-crystal conduction channels . *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007).
- [15] Horowitz, G., Hajlaoui, M. E., and Hajlaoui, R. Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors . *J. Appl. Phys.* **87**, 4456–4463 (2000).

-
- [16] Chwang, A. B. and Frisbie, C. D. Temperature and gate voltage dependent transport across a single organic semiconductor grain boundary . *J. Appl. Phys.* **90**, 1342–1349 (2001).
- [17] Surin, M., Leclère, P., Lazzaroni, R., Yuen, J. D., Wang, G., Moses, D., Heeger, A. J., Cho, S., and Lee, K. Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors . *J. Appl. Phys.* **100**, 033712 (2006).
- [18] Kline, R. J., McGehee, M. D., Kadnikova, E. N., Liu, J., and Fréchet, J. M. J. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight . *Adv. Mater.* **15**, 1519–1522 (2003).
- [19] Wang, G., Hirasawa, T., Moses, D., and Heeger, A. J. Fabrication of regioregular poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors by dip-coating . *Synth. Met.* **146**, 127–132 (2004).
- [20] Verilhac, J. M. *Transistors organiques à base de dérivés du polythiophène : Effets de la structure moléculaire et supramoléculaire*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2006).
- [21] Kline, R. J., McGehee, M. D., Kadnikova, E. N., Liu, J., Fréchet, J. M. J., and Toney, M. F. Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight . *Macromolecules* **38**, 3312–3319 (2005).
- [22] Zhang, R., Li, B., Iovu, M. C., Jeffries-EL, M., Sauvé, G., Cooper, J., Jia, S., Tristram-Nagle, S., Smilgies, D. M., Lambeth, D. N., McCullough, R. D., and Kowalewski, T. Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors . *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3480–3481 (2006).
- [23] Aasmundveit, K. E., Samuelsen, E. J., Guldstein, M., Steinsland, C., Flornes, O., Fagermo, C., Seeberg, T. M., Pettersson, L. A. A., Inganäs, O., Feidenhans'l, R., and Ferrer, S. Structural Anisotropy of Poly(alkylthiophene) Films . *Macromolecules* **33**, 3120–3127 (2000).
- [24] Chang, J. F., Sun, B., Breiby, D. W., Nielsen, M. M., Sölling, T. I., Giles, M., McCulloch, I., and Sirringhaus, H. Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents . *Chem. Mater.* **16**, 4772–4776 (2004).
- [25] Lehn, J. M. Toward Self-Organization and Complex Matter . *Science* **295**, 2400–2403 (2002).
- [26] Whitesides, G. M. and Grzybowski, B. Self-Assembly at All Scales . *Science* **295**, 2418–2421 (2002).

Chapitre 1

Dispositif expérimental et notions physiques

Ce chapitre rassemble les informations nécessaires à la compréhension des résultats présentés dans ce manuscrit. Cela englobe aussi bien la description du protocole expérimental, que les principes de fonctionnement des microscopes de champ proche ou la définition de la notion de matériaux π -conjugués.

La ligne directrice de ce chapitre est donnée par le déroulement des manipulations. L'environnement de travail sera donc posé dans un premier temps, puis les spécificités de nos échantillons seront développées, ainsi que la manière dont ils ont été préparés. Enfin le dernier paragraphe sera consacré à la caractérisation en champ proche. Les notions plus théoriques ont été incorporées au fil de cette description technique.

1.1 Environnement de travail

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus pour leur grande majorité sous ultra-vide, et cet environnement sera donc considéré comme l'environnement de travail par défaut. Pour les quelques images faisant exception, les conditions expérimentales seront spécifiées en légende.

Le bâti ultra-vide, un modèle standard Omicron a été implementé au laboratoire en juin 2004. Au cours des trois années de thèse il a fait l'objet de plusieurs modifications, dont la plus importante a consisté en l'ajout d'un dispositif de mesures de spectroscopie XPS-UPS(X-ray Photoemission Spectroscopy-Ultra-Violet Photoemission Spectroscopy). Pour plus de simplicité, il sera décrit dans son état actuel, les principaux instruments utilisés au cours de la thèse n'ayant pas subi d'altération majeure.

L'enceinte se divise en deux chambre principales, dites de préparation et d'analyse, connectées, ou séparées selon le cas, par une vanne à tiroir. Les échantillons sont introduits dans le système par un sas, chambre de petit volume, et qui pompée par une pompe turbomoléculaire, atteint des vides de 10^{-6} mbars en moins de deux heures. Dans cette gamme de pression, le sas peut être mis en communication avec la chambre de préparation, vers laquelle les échantillons sont ensuite acheminés par une canne de transfert.

La chambre de préparation est équipée de plusieurs instruments, permettant, comme son nom l'indique, de préparer les échantillons avant l'analyse :

- le canon à argon sert au décapage de la surface des substrats avant le dépôt des molécules.
- la cellule d'évaporation permet de déposer des molécules de masse faible dans des conditions propres. Ses creusets sont fixés sur des plaquettes, adaptées aux systèmes de transfert du bâti et le matériau à évaporer peut ainsi être introduit dans l'enceinte sans qu'il soit nécessaire de ramener cette dernière à pression atmosphérique.
- la balance à quartz est utilisée pour qualifier le flux de molécules lors du dépôt.
- le four (1) peut servir soit à la reconstruction de surface, soit au recuit des monocouches organiques. Il possède deux modes de fonctionnement, l'un résistif, l'autre radiatif. Dans le premier cas, un courant circule directement dans l'échantillon, provoquant son échauffement par effet Joule. Dans le second cas, un filament porté à haute température rayonne sur l'échantillon, situé légèrement plus haut. Un deuxième exemplaire de ce four est présent dans la chambre d'analyse.
- le dispositif de traitement de pointe par chauffage résistif (2) sera décrit plus en détail au paragraphe 1.3.3

Les monocouches étudiées dans ce mémoire ont été déposées *ex situ* (voir paragraphe 1.2.3) et les instruments intervenant lors du processus d'évaporation (canon à argon, cellule à creuset transférable, balance à quartz) n'ont donc pas été utilisés sur ces échantillons.

Une fois l'échantillon prêt, il est transféré vers la chambre d'analyse dans laquelle il pourra être caractérisé. Trois techniques peuvent être mises en œuvre :

- la diffraction d'électron lents (en anglais Low Energy Electron Diffraction (LEED)) qui donne accès au réseau réciproque de surface.
- la spectroscopie X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS)-Ultra-Violet Photoemission Spectroscopy (UPS) (3),(4),(5), dans laquelle l'énergie des électrons émis suite au bombardement de l'échantillon par des photons ultra-violets ou X est analysée pour déterminer la structure de bande du matériau étudié.
- la microscopie de champ proche (6), enfin, permet d'imager la surface avec une résolution nanométrique. Selon le type de sonde utilisé, il pourra s'agir de microscopie à effet tunnel ou à force atomique. Les principes de ces techniques, ainsi que qu'une description plus détaillée de la plate-forme seront donnés au paragraphe 1.3.

Une pression moyenne de 10^{-10} mbars régnait dans l'enceinte, dont l'obtention nécessite plusieurs étapes. Dans un premier temps, l'air est évacué du bâti par une pompe turbomoléculaire. Celle-ci est couplée à une pompe primaire à palette rotative, qui procède au prévidage de l'enceinte à la pression atmosphérique, puis vient en support, lorsque la pompe turbomoléculaire démarre aux alentours des 10^{-1} mbars. L'association de ces deux éléments, en réduisant la pression de sortie de la pompe turbomoléculaire permet d'améliorer considérablement son efficacité [1]. Initialement, cette première étape était assumée par un unique groupe de pompage, installé sur la chambre de préparation. L'ensemble du système était donc vidé à travers cette chambre, en ouvrant toutes les vannes de communication. L'opération du module de spectroscopie XPS-UPS dans la chambre d'analyse, requiert cependant une pompe turbomoléculaire supplémentaire et un second groupe de pompage a donc été implementé. Cet ajout présente l'avantage d'une part de réduire la durée du pompage préliminaire, mais aussi de rendre les

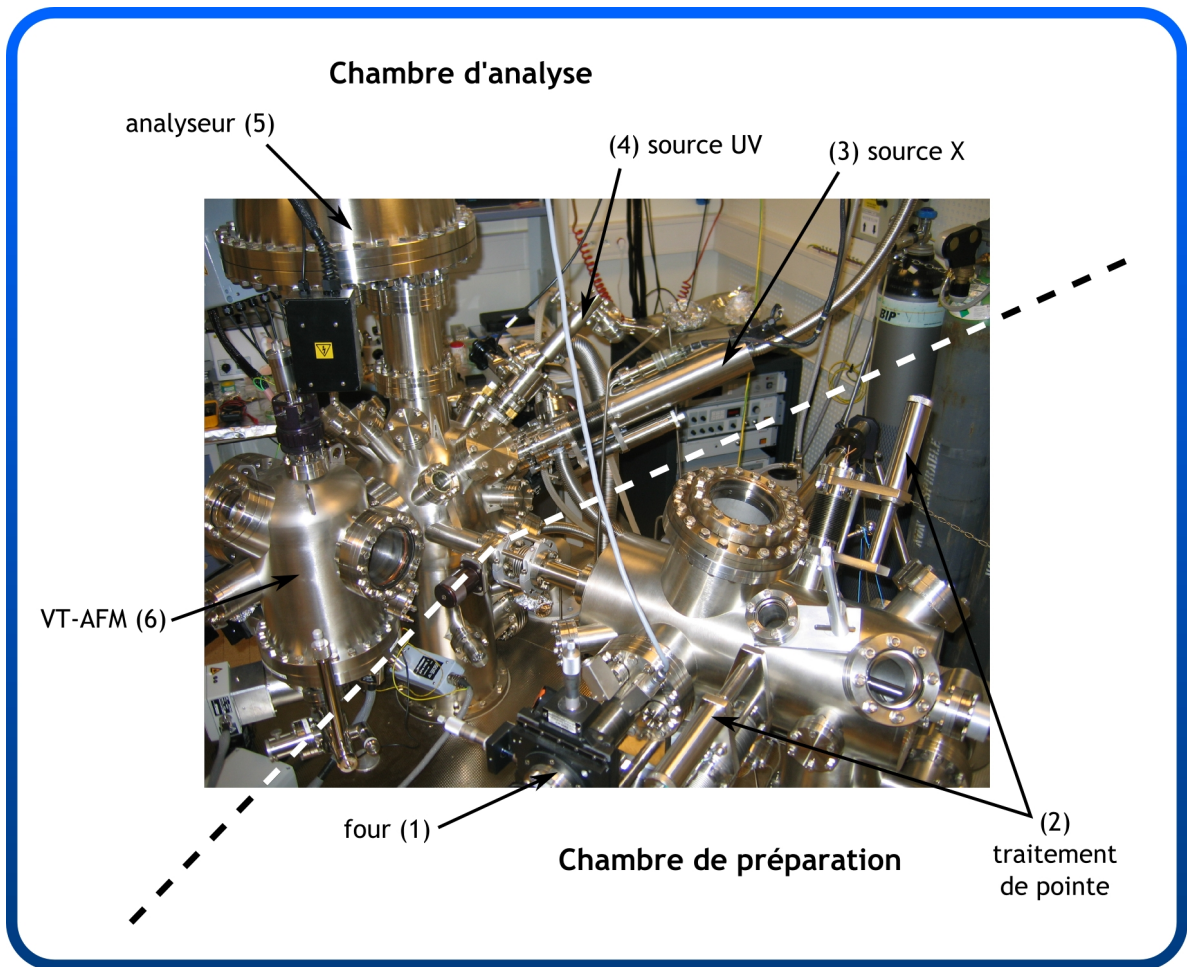


FIG. 1.1 Photo du bâti ultra-vide.

deux chambres complètement indépendantes l'une de l'autre.

En-dessous de 10^{-6} mbars, l'évacuation du gaz, n'est plus limitée par la vitesse de pompage du système, mais par le taux auquel les particules adsorbées sur les parois sont relarguées [1]. Ce dégazage est un processus très lent, et il est donc accéléré par étuvage de l'enceinte ultra-vide. Dans notre cas, le chauffage est effectué par résistances externes, situées sous le bâti. Afin d'éviter des pertes de chaleur trop importantes, celui-ci est enfermé dans un caisson d'étuvage, au sein duquel la température est homogénéisée par un système de ventilation. Un étuvage partiel est aussi possible en utilisant les lampes halogènes de la chambre de préparation.

Après étuvage, la pression est généralement de l'ordre de 10^{-8} mbars. Les 10^{-10} mbars sont atteints en dégazant les filaments des pompes à sublimation de titane et en démarrant les pompes ioniques. Une fois ces pompes mises en marche, elles suffisent à maintenir le niveau de vide, et le groupe turbomoléculaire, qui génère un niveau de vibration inacceptable par rapport aux exigences de stabilité des microscopies de champ proche, peut donc être arrêté. Les pompes ioniques ou à sublimation de titane n'étant pas des systèmes mécaniques, elles n'induisent pas de vibrations et sont donc idéales pour ces mesures⁽¹⁾. Les deux chambres

⁽¹⁾la sublimation du titane perturbe les signaux électriques, mais elle n'est effectuée que ponctuellement, afin

possèdent chacune un exemplaire de ces deux pompes, et sont donc autonomes. Elles restent la plupart du temps isolées, ce qui permet d'éviter de contaminer la chambre d'analyse lors d'évaporations ou de recuits réalisés dans la chambre de préparation.

L'environnement ultra-vide est généralement utilisé pour étudier des surfaces hautement réactives à l'air. Il permet, entre autre, d'éviter l'adsorption de contaminants ou l'oxydation des films organiques. Le problème de la contamination de la surface ne se présente pas dans le cas de nos échantillons, le substrat de graphite étant inerte. D'autre part, une oxydation de nos matériaux se produit certainement, mais n'est pas gênante du point de vue de l'imagerie : aucune distinction notable n'apparaît en effet entre les mesures à l'air⁽²⁾ et sous ultra-vide. On peut alors s'interroger sur la nécessité de cet environnement, de mise en œuvre assez lourde. Au fil des expériences, plusieurs arguments sont cependant apparus en sa faveur :

- une deuxième couche de polymère partiellement nucléée peut en effet y être résolue, alors qu'elle n'est pas clairement observable à l'air.
- les mesures de spectroscopie tunnel, y sont de plus beaucoup plus fiables, les contributions extrinsèques, telles l'oxydation du polymère ou la perturbation de la jonction tunnel par des molécules d'eau, étant minimisées.
- enfin il permet de réaliser des recuits, dans une atmosphère parfaitement contrôlée, sans risque d'oxydation.

À ces arguments, s'est ajoutée la perspective de mesures AFM en mode non-contact, pour lesquelles l'ultra-vide est indispensable (voir paragraphe 1.3.2).

1.2 Échantillons

Ce paragraphe est consacré à la description de nos échantillons. En partant du cadre général, nous évoquerons dans un premier temps les spécificités des matériaux π -conjugués. La discussion sera ensuite recentrée sur les composés étudiés au cours de la thèse. Dans une troisième partie, les détails techniques concernant la préparation des échantillons, seront abordés.

1.2.1 Les matériaux π -conjugués

Les matériaux π -conjugués sont à la base de l'électronique moléculaire et organique. Dans ces composés, les atomes de carbone possèdent une hybridation sp^2 , résultant de la combinaison de l'orbitale $2s$ avec de deux orbitales $2p$ ($2p_x$ et $2p_y$, par exemple). La dernière orbitale $2p$ ne prend, quant à elle, pas part à l'hybridation et reste inchangée. Nous rappelons que dans son état fondamental, la configuration électronique de l'atome de carbone, $(1s^2)(2s^2)(2p^2)$, autorise seulement deux liaisons covalentes. Lorsque l'atome est hybridé sp^2 , chaque orbitale sp est occupée par un électron, de même que l'orbitale p_z restante. Quatre liaisons pourront donc être formées. Leur géométrie sera déterminée par celle de l'hybridation sp^2 , dans laquelle les trois lobes sp sont coplanaires et séparés par des angles de 120° . Comme le montre la figure 1.2(a), l'orbitale $2p_z$ est perpendiculaire au plan des orbitales hybrides.

de régénérer la pompe, qui est la plupart du temps passive.

⁽²⁾tous les matériaux de la thèse avaient été étudiés lors du stage de Master 2 à l'air

Considérons à présent deux atomes de carbones hybridés sp^2 . Ils peuvent établir deux liaisons de nature différente, l'une par l'intermédiaire de leurs orbitales sp , l'autre par celui de leurs orbitales $2p_z$. Dans le premier cas, le recouvrement longitudinal donne naissance à des orbitales moléculaires σ et σ^* , liantes et antiliantes (Figure 1.2(b)). Du fait de l'ampleur du recouvrement, la liaison résultant de la complétion de l'orbitale liante, est très stable, et confère à la molécule sa structure rigide. En contrepartie, la déstabilisation à laquelle correspond l'orbitale σ^* est elle aussi importante, et il sera donc difficile d'exciter les électrons σ vers ce niveau. À l'inverse, le recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ est faible, et les orbitales moléculaires π et π^* qu'il génère, sont peu distantes en énergie (Figure 1.2(b)). L'écart entre la dernière orbitale occupée, ou Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO), et la première orbitale vide, ou Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO), est donc réduit en présence de liaisons π . Ce faible «gap» facilite la création de porteurs de charges, et est à l'origine du caractère semi-conducteur des systèmes π -conjugués. Les matériaux comportant uniquement des liaisons σ , que l'on qualifie de saturés, auront un «gap» plus important et constitueront d'excellents isolants.

Si l'on s'intéresse maintenant, à une chaîne de carbones hybridés sp^2 , un second phénomène apparaît. Comme le montre la figure 1.2(c), chaque atome de carbone possède une

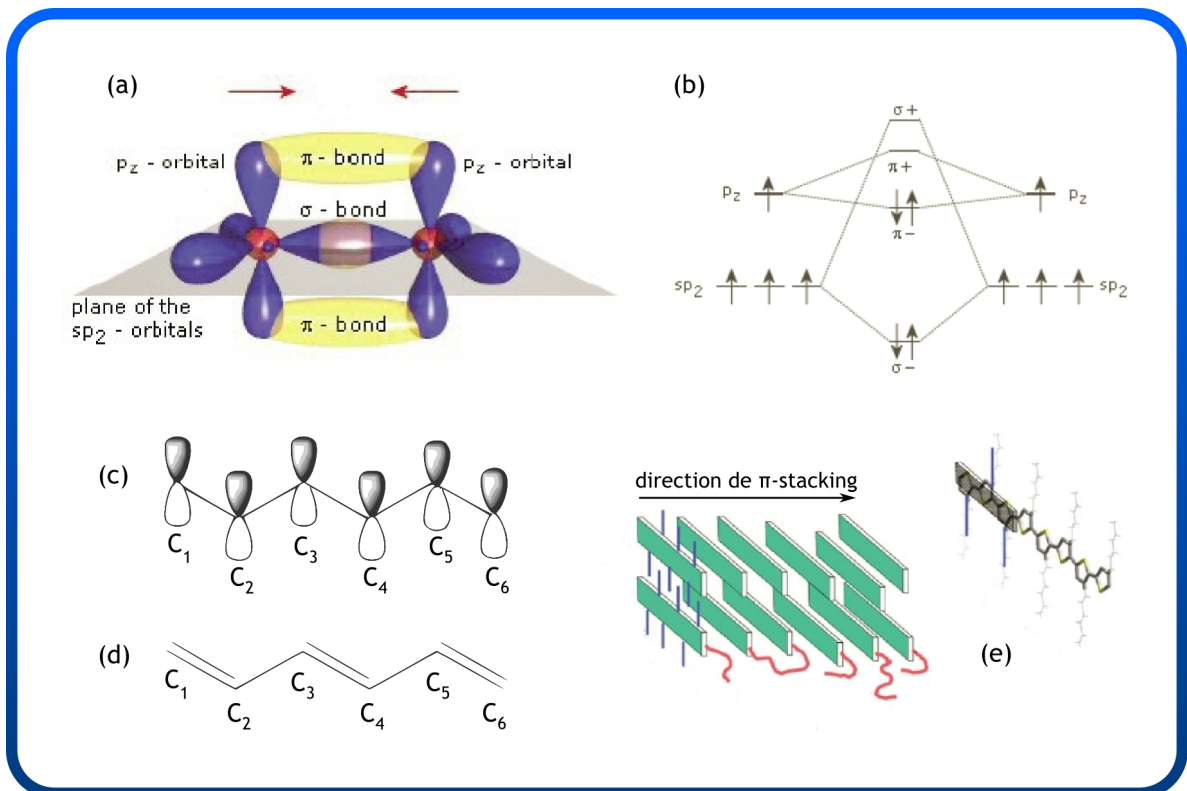


FIG. 1.2 Interactions électroniques dans les matériaux π -conjugués. (a) Hybridation sp^2 et principe de la double liaison, dont le diagramme énergétique est donné en (b). (c) Chaîne de carbones hybridés sp^2 . Seules les orbitales $2p_z$ ont été explicitées. (d) Représentation conventionnelle d'une chaîne π -conjuguée. (e) Molécules aromatiques en interaction de π -stacking. Les rectangles verts symbolisent le plan aromatique. Schéma reproduit d'après Brinkmann et al. [2]

orbitale $2p_z$, pouvant se recouvrir avec celles des deux atomes voisins. Le nombre d'électrons (et d'orbitales) étant insuffisant pour que des liaisons π soient formées entre tous les atomes de carbone, on représente généralement la molécule par une alternance de liaisons simples et doubles (Figure 1.2(d)). Cette situation ne reflète cependant pas exactement la réalité. En effet, les électrons π ne restent plus localisés au sein d'une liaison, et ont une probabilité de présence non-nulle entre deux doubles liaisons : c'est la notion de conjugaison. Sous l'effet de cette délocalisation, les énergies des niveaux π et π^* , associés aux doubles liaisons, sont modifiées et la molécule est stabilisée. En augmentant le nombre d'atomes de carbone, et donc en accroissant la longueur de délocalisation, les orbitales π (resp. π^*) deviennent de plus en plus proches, jusqu'à ce que pour un très grand nombre d'atomes, on ne puisse plus distinguer de niveaux d'énergie discrets. On se rapproche alors d'un modèle de bandes et on parlera de bandes π et π^* , dont les extrémités correspondent à la HOMO et à la LUMO, respectivement. L'écart HOMO-LUMO, qui par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques est appelé «gap», varie inversement à la longueur de délocalisation. Ces raisonnements, ramenés aux deux types de matériaux étudiés pendant la thèse, montrent que ceux-ci possèdent des propriétés électroniques fondamentalement différentes. Tandis que les «petites» molécules conservent des orbitales moléculaires à caractère discret, en raison du nombre d'atomes relativement restreint qui les constituent, la répétition du monomère π -conjugué dans les polymères donne lieu à une délocalisation importante. Pour des chaînes de polymère longues, on suppose donc généralement une structure de bandes.

Dans le cadre de l'électronique organique, les molécules sont envisagées au sein d'assemblées, et non en tant que composantes individuelles. La détermination des propriétés électroniques, que nous avons restreinte jusqu'ici aux interactions intra-moléculaires, doit donc tenir compte de l'influence des interactions inter-moléculaires. Ces interactions sont diverses et souvent complexes, aussi nous n'en donnerons pas ici une description détaillée. Nous souhaitons néanmoins attirer l'attention du lecteur sur les interactions de π -stacking, dont l'importance en électronique organique n'est plus à démontrer. Elles résultent du recouvrement axial inter-moléculaire des orbitales $2p$, perpendiculaires au plan formé par les liaisons σ . La figure 1.2(e) schématise l'arrangement des molécules pour de telles interactions, les rectangles verts symbolisant le plan de la molécule. Plus le nombre de molécules assemblées de cette manière est grand, plus la délocalisation inter-moléculaire des électrons π sera importante. Les capacités de transport des matériaux se voient donc fortement accrues dans la direction de π -stacking, faisant apparaître une anisotropie dans le solide organique [3].

1.2.2 Description des composés de la thèse

Les molécules, ou macromolécules, que nous avons étudiées au cours de cette thèse sont représentées à la figure 1.3. Nos «petites molécules», 2,7-Bis(4-octylthien-2-yl)-fluoren-9-one (B4OTF) et 2,7-Bis(5-octylthien-2-yl)-fluoren-9-one (B5OTF), ont été synthétisées au laboratoire par Renaud Demadrille [4]. Une description plus détaillée de leur structure moléculaire et de leurs caractéristiques est donnée en introduction du chapitre 2.

Nos investigations sur le polymère, ont été limitées à un seul composé, le P3DDT. Celui-ci appartient à la familles des polythiophènes qui font office de matériaux modèles dans le domaine de l'électronique organique, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) restant à ce jour une référence pour la réalisation de transistors à effet de champ plastiques à «haute mobilité». Le

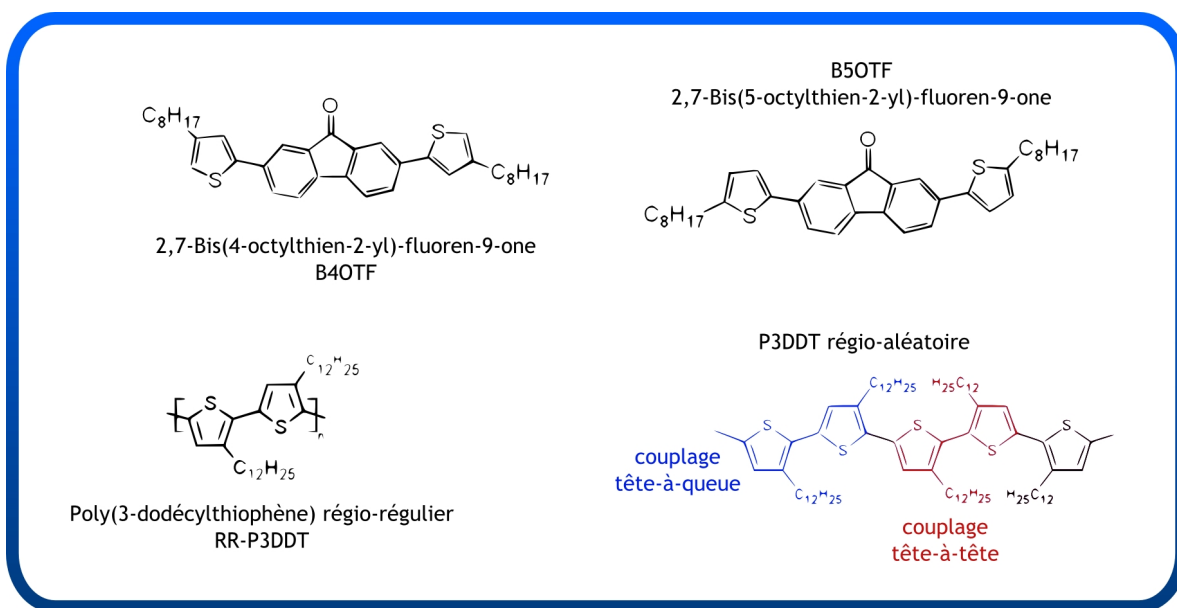


FIG. 1.3 *Matériaux étudiés au cours de la thèse. La notion de régio-régularité est illustrée pour le P3DDT dans la partie inférieure de la figure.*

niveau de performances de cette classe de polymères provient principalement de leur excellentes propriétés structurales, nettement améliorées depuis les années 90, grâce au développement de méthodes de synthèse permettant l'obtention de matériaux dits régio-réguliers [5]. Dans de telles chaînes, le couplage tête-à-queue est supérieur à 98%, ce qui favorise l'interdigitation des groupements alkyles. Les lamelles ainsi formées s'assemblent par interactions de π -stacking, donnant lieu comme nous l'avons dit plus haut à une délocalisation inter-chaînes des charges et donc à des capacités de transport accrues. Un composé dans lequel le couplage est plus aléatoire (voir Figure 1.3) aura plus mal à s'organiser, et les interactions de π -stacking y seront donc inhibées.

Le choix du poly(3-dodécylthiophène), au lieu du P3HT, beaucoup plus étudié, a été motivé par la perspective d'un meilleur ancrage des molécules en surface, suite à l'accroissement de la longueur des chaînes alkyles. Contrairement aux molécules B4OTF et B5OTF, le P3DDT sur lequel nous avons travaillé est un échantillon commercial. Il s'agit d'un produit Rieke®Metals, synthétisé par polycondensation suivant la méthode de Rieke [6]. Le polymère ainsi obtenu a un taux de régio-régularité élevé (couplage tête-à-queue > 98,5%), mais est en revanche très polydisperse [7]. Le matériau ayant été utilisé brut pour la préparation de nos échantillons⁽³⁾, on peut donc s'attendre à une forte disparité des longueurs de chaîne de polymère.

1.2.3 Préparation des échantillons

Les molécules B4OTF et B5OTF, ainsi que le poly(3-dodécylthiophène), ont été étudiés sous forme de monocouches auto-assemblées sur une surface de graphite. Cette situation ne reflète pas exactement leur configuration dans les dispositifs électroniques. En effet, le substrat est alors généralement isolant, et le film organique plus épais. Nous verrons de plus que l'orientation des molécules sur HOPG, diffère de celle pour laquelle les meilleures mobilités

⁽³⁾ aucun fractionnement n'a été effectué

sont obtenues. L'observation de telles surfaces par STM permet, néanmoins, de mettre en évidence des mécanismes fondamentaux régissant l'auto-organisation des molécules. Ceux-ci peuvent alors être exploités afin d'améliorer la cristallinité des films organiques. Dans le cas du polymère, elle donne de plus accès aux propriétés électroniques intrinsèques du matériaux, qui sont souvent difficiles à dissocier des effets d'interfaces ou de structuration dans les dispositifs.

Nous présenterons dans un premier temps le substrat ainsi que les particularités qui le rendent attrayant pour nos mesures. La méthode de dépôt sera ensuite détaillée.

Le substrat HOPG

Le graphite est un semi-métal, qui présente en outre l'avantage d'être inerte. C'est l'une des rares surfaces qui puisse être imagée avec une résolution atomique à l'air, et elle a, en conséquence, souvent servi de substrat pour des monocouches organiques réalisées hors ultra-vide. Il s'agit notamment d'une surface de référence pour les mesures STM à l'interface solide/liquide. Ce matériau possède une structure cristalline hexagonale dans laquelle les plans atomiques, ou feuillets de graphène, s'empilent suivant une séquence ABAB. La cohésion entre plans de graphène est assurée par des forces de Van der Waals, dont la faible intensité rend le matériau très facilement clivable. On peut ainsi, à l'aide d'un simple morceau de ruban adhésif, détacher les plans atomiques supérieurs, pour obtenir une surface propre et atomiquement plate. Au sein d'un plan de graphène, l'hybridation sp^2 des atomes de carbone, mène à une géométrie (angles et distances) très similaire à celle de chaînes alkyles. Celles-ci vont donc s'épitaxier sur la surface, en induisant une structuration des molécules auxquelles elles sont substituées.

Une image STM obtenue sur une surface de graphite est reproduite en figure 1.4. La structure hexagonale qui y est observée ne correspond pas exactement à celle du plan de graphène. En effet, le paramètre de maille de 0,25 nm est supérieur à la distance entre deux atomes de carbones, qui est de 0,14 nm. D'autre part, la symétrie est elle aussi perturbée, puisqu'elle se voit réduite à 3, au lieu de l'ordre 6 attendu. Cet écart des images STM par rapport à la structure cristalline est un phénomène bien connu. Il s'explique par le fait que les atomes de carbones ne sont pas tous équivalents, comme l'illustre le schéma de la figure 1.4(b). Seule la moitié d'entre eux, se trouve au-dessus d'atomes de carbone du plan de graphène sous-jacent, et on distingue donc deux types d'atomes A et B. Les calculs *ab initio* ont révélé une densité d'états beaucoup plus forte sur les atomes de type B [8], que l'on peut alors assimiler aux points les plus intenses de nos images. Les atomes de type A pour lesquels la densité est plus faible restent masqués. Plusieurs études mentionnent aussi un motif en nid d'abeille, correspondant à la structure cristalline réelle [9–12]. La possibilité d'une telle observation a été attribuée à un glissement du plan de graphène supérieur, suite auquel tous les atomes de carbone retrouveraient une position équivalente [12].

Pour le dépôt de nos molécules, nous avons utilisé des substrats de graphite HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) de qualité SPI3 et de dimensions $7 \times 7 \times 1$ mm.

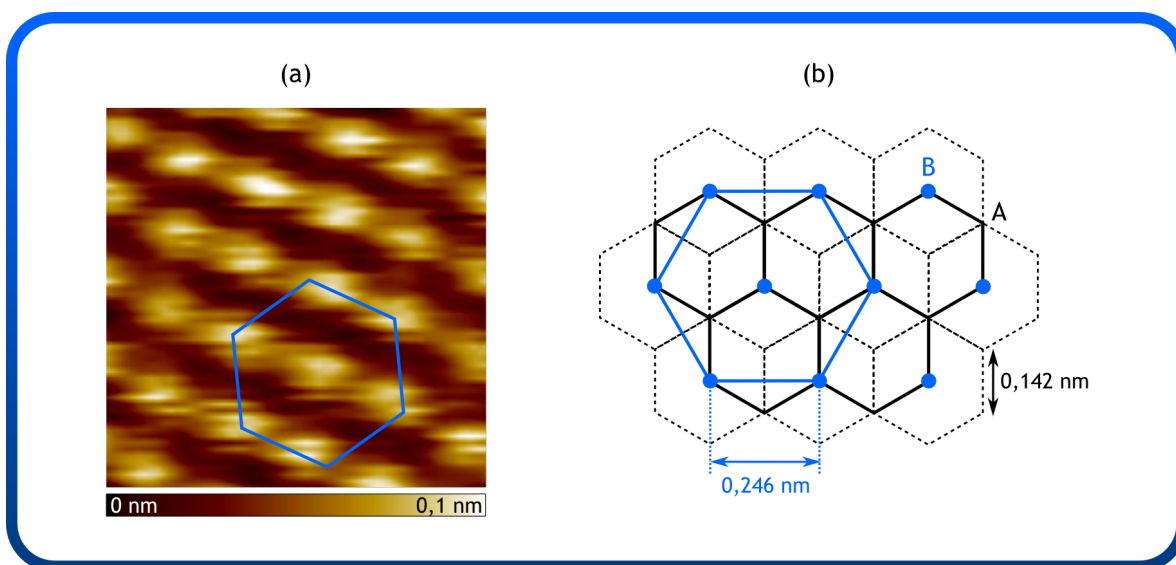


FIG. 1.4 *Structure cristalline et image STM de la surface de graphite.* (a) Image STM ($1,4 \times 1,4$ nm, 60×60 pixels) enregistrée à l'air sur une surface de graphite. La consigne de régulation pour cette image est ($I_t = 844$ pA, $V_g = -0,3$ V). Seul un atome sur deux (atomes de type B) est visible. La déformation du motif hexagonal est due à la dérive thermique. (b) Modèle représentant la superposition des deux dernières couches du graphite. La couche supérieure est en traits pleins tandis que la couche inférieure apparaît en pointillé. Les atomes de type « B » ont été distingués des atomes de type A par des points bleus. L'hexagone bleu formé par les atomes B, symbolise le motif qui est observé par STM.

Méthode de dépôt

Préalablement au dépôt, un substrat de graphite est collé à la pâte d'argent sur une plaque inox adaptée au système de transfert du bâti ultra-vide. Il est ensuite clivé à plusieurs reprises à l'aide d'un morceau de ruban adhésif. Afin d'éviter une contamination de la plaque par des particules de colle, le contact entre le ruban adhésif et l'inox doit être limité. Généralement deux ou trois opérations de clivage sont suffisantes pour s'assurer d'une surface de graphite propre. L'obtention de surfaces dépourvues d'écailles, préférables pour l'homogénéité du film, nécessite, selon les substrats, quelques répétitions supplémentaires du procédé.

Le dépôt des molécules est effectué *ex situ* au départ d'une solution, le solvant utilisé étant le chloroforme. Quelques microlitres, d'une solution contenant le composé que l'on souhaite étudier, sont prélevés à l'aide d'une seringue de GPC (Gel Permeation Chromatography). Une goutte est ensuite formée au bout de l'aiguille, qu'on laisse tomber par gravité sur la surface de graphite fraîchement clivée. Cette méthode permet de s'assurer d'un volume de goutte identique à chaque dépôt⁽⁴⁾.

L'évaporation du chloroforme se fait à l'air libre. En raison de la volatilité de ce solvant, elle très rapide. Nous avons aussi tenté de placer l'échantillon sous cloche immédiatement après le dépôt. Une coupelle de solvant présente dans l'enceinte permet d'en saturer l'atmosphère en vapeurs de chloroforme et de réduire la vitesse d'évaporation. Les molécules, plus mobiles dans le solvant, ont alors plus de facilité à s'organiser selon la conformation d'éner-

⁽⁴⁾ environ $5 \mu\text{L}$

gie minimale. Aucune différence n'a cependant été observée entre les échantillons déposés en atmosphère saturée et ceux réalisés à l'air. Nous pensons que cela est dû à la vitesse d'évaporation du chloroforme, l'échantillon étant probablement déjà sec lorsqu'il est introduit sous la cloche.

Compte tenu du système ultra-vide dont nous disposons, dans lequel polymères et molécules pourraient être déposés *in situ*⁽⁵⁾, le choix d'une méthode de dépôt *ex situ* peut sembler surprenant. La raison d'un tel choix est en partie historique. Le dépôt à l'air a été imposé, aux débuts des investigations sur la relation structure/propriétés électroniques dans les matériaux π -conjugués, par la seule plate-forme expérimentale existant au laboratoire à cette époque : un STM opérant aux conditions ambiantes. Après l'acquisition du système ultra-vide deux ans plus tard, la méthode de dépôt, alors rodée, a été conservée lors pour poursuivre nos études dans ce nouvel environnement. D'autre part la préparation *ex situ* par «drop cast» est plus favorable à la formation de monocouches auto-organisées, le dépôt *in situ* par vanne pulsée, conduisant généralement à des systèmes peu ordonnés [13, 14].

1.2.4 Traitement *in situ*

Le dépôt des matériaux étant réalisé *ex situ*, peu de traitements *in situ* ont été appliqués à nos échantillons. Certaines de nos monocouches ont néanmoins été soumises à des recuits, dont nous donnerons ici les conditions et le protocole expérimental.

Le chauffage des échantillons est effectué sur le four de la chambre d'analyse. Le mode radiatif est utilisé, dans lequel un filament de tungstène, porté à haute température par circulation d'un courant de l'ordre de l'ampère, rayonne sur la plaquette échantillon. La mesure de température se fait par le biais d'un thermocouple chromel-alumel (NiCr/Ni) de type K, dont la force électromotrice thermique est lue sur un voltmètre, puis convertie en température à l'aide de tables fournies par le constructeur.

Le rayonnement thermique est fortement dépendant de la distance à la source de chaleur. Un gradient de température apparaît donc entre le filament et l'échantillon, faussant la mesure du thermocouple, qui n'est pas en contact direct avec la plaquette. Le différentiel de température entre la sonde et l'échantillon, pour ce modèle de four, a été déterminé par Mathieu Koudia durant sa thèse [15]. Pour cela, un second thermocouple a été soudé sur une plaquette témoin, et l'évolution de sa température T_1 , en fonction de celle du thermocouple du four T_2 , a été tracée. La courbe d'étalonnage ainsi obtenue a été reproduite sur la figure 1.5. Dans la suite du manuscrit, les températures de recuit indiquées ont été corrigées à partir de ces données et correspondent donc à la température réellement ressentie par l'échantillon.

Les recuits comportent souvent un plateau de température, durant lequel les échantillons, maintenus à une température fixe, disposent du temps nécessaire à leur réorganisation. L'alimentation en courant fournie avec nos fours n'étant pas équipée d'un système de régulation, la stabilisation de l'échantillon à une température donnée doit se faire dans notre cas par tâtonnements. Ce processus peut être très long et, par manque de temps, nous avons renoncé à effectuer les recuits de cette manière. Un simple «flash» de l'échantillon à haute température,

⁽⁵⁾un système de vanne pulsée, permettant de déposer des systèmes de poids moléculaires élevés sous ultra-vide, est disponible au laboratoire qui pourrait être implémenté au système

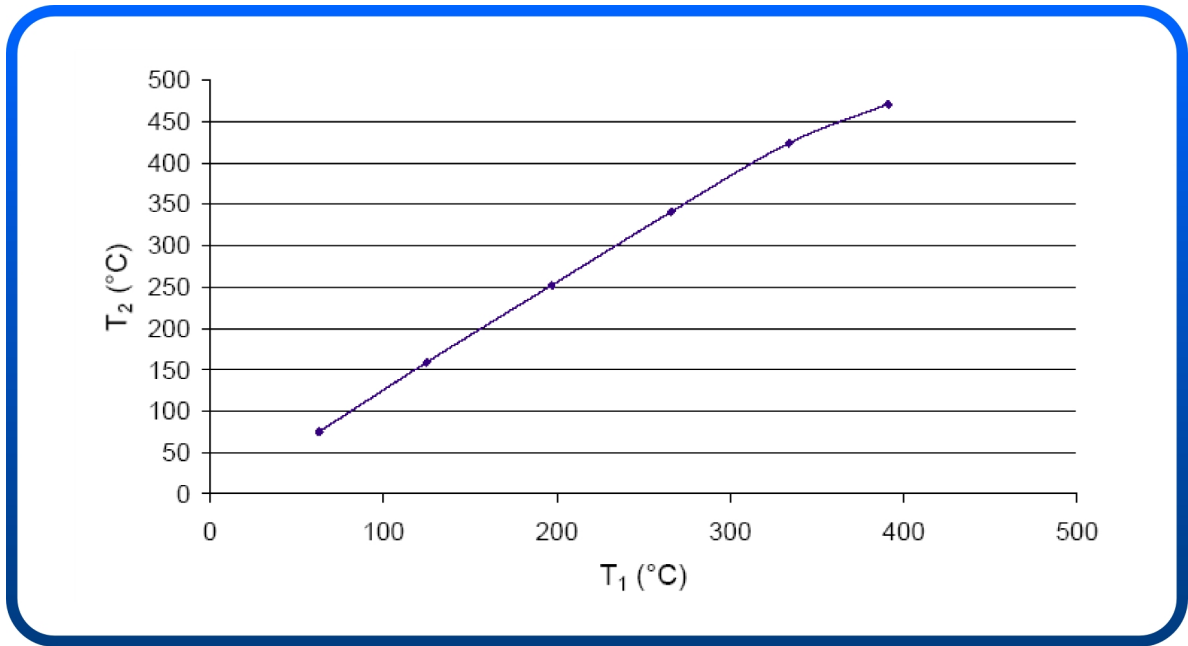


FIG. 1.5 *Courbe d'étalonnage des fours.* T_1 correspond à la température donnée par le thermocouple du four tandis que T_2 est celle donnée par le thermocouple de la plaquette témoin. Figure reproduite d'après la thèse de M. Koudia [15].

n'est pas non plus souhaitable, le temps de réorganisation étant alors trop court. Nous avons donc opté pour une méthode intermédiaire, dans laquelle, une montée en température douce, accorde du temps aux monocouches pour se réaligner⁽⁶⁾. Dès que la température désirée est atteinte, l'alimentation en courant est coupée, et le retour de l'échantillon à la température initiale T_i est dirigé par son inertie. Pour cette raison, il ne sera pas donné de temps de recuit par la suite.

Lorsqu'un échantillon est soumis à un cycle de recuits, ce procédé peut être inutilement répétitif. Prenons l'exemple d'une monocouche ayant été portée au maximum à une température T_{max} , et que l'on souhaite à présent recuire à une température $T > T_{max}$. Les réalignements devant se produire entre T_i et T_{max} ont déjà eu lieu, et la montée en température jusqu'à T_{max} peut donc être accélérée. Elle est ensuite ralentie pour la gamme de température qui n'a pas encore été explorée.

1.3 Techniques d'analyse : microscopies de champ proche

Nos échantillons ont été caractérisés par deux variantes des microscopies de proximité : la microscopie à effet tunnel (STM) et la microscopie à force atomique (AFM). Ces techniques, apparues dans les années 80, ont véritablement révolutionné la science des surfaces. Elles donnent, en effet, une visualisation, dans l'espace direct, de la structure locale des matériaux, qui est complémentaire aux données statistiques fournies la diffraction des rayons X ou la spectroscopie de photoélectrons. De nombreuses structures ont ainsi pu être résolues, dont

⁽⁶⁾ la durée de la montée en température est généralement comprise entre une et deux heures

notamment celle de la surface de Si(111)-(7x7) [16], qui a marqué les débuts du STM.

Ces méthodes de caractérisation puissantes, ont rapidement été exploitées dans des domaines disciplinaires très diversifiés, dont l'électronique organique et moléculaire. Le STM a ainsi été intensivement utilisé pour étudier l'auto-assemblage de molécules ou de polymères π -conjugués, à l'interface solide/liquide [17–22] ou sous ultra-vide [23–27]. Il a aussi été démontré qu'il pouvait être employé pour manipuler des molécules [28–32], ou encore pour sonder les capacités rectificatrices de composés envisagés pour réaliser des diodes moléculaires [33]. L'AFM, quant à lui, est devenu, dans son mode AM-AFM (voir description plus loin) un moyen de caractérisation de routine pour les couches minces organiques à base de cristaux moléculaires ou de polymères π -conjugués. Des modes électrostatiques et potentiométriques ont de plus été développés afin d'investiguer directement le transport électronique dans les dispositifs de transistors à effet de champ. Enfin, ces dernières années le FM-AFM s'est imposé comme une technique très prometteuse pour l'étude des matériaux organiques. Nous détaillerons ses potentialités à la fin de cette section.

Nous donnons ici une description des principes élémentaires sur lesquels se basent ces microscopies et des différents modes selon lesquels elles peuvent être opérées. La question de l'interprétation des données collectées par ces techniques sera aussi abordée.

1.3.1 Microscopie à effet tunnel

L'effet tunnel est un phénomène purement quantique, reposant sur la dualité onde-particule. Afin d'en illustrer le principe, nous prendrons l'exemple d'un électron, décrit par une fonction d'onde ψ , confronté à une barrière de potentiel rectangulaire et unidimensionnelle. Une représentation de ce système est donnée par la figure 1.6.

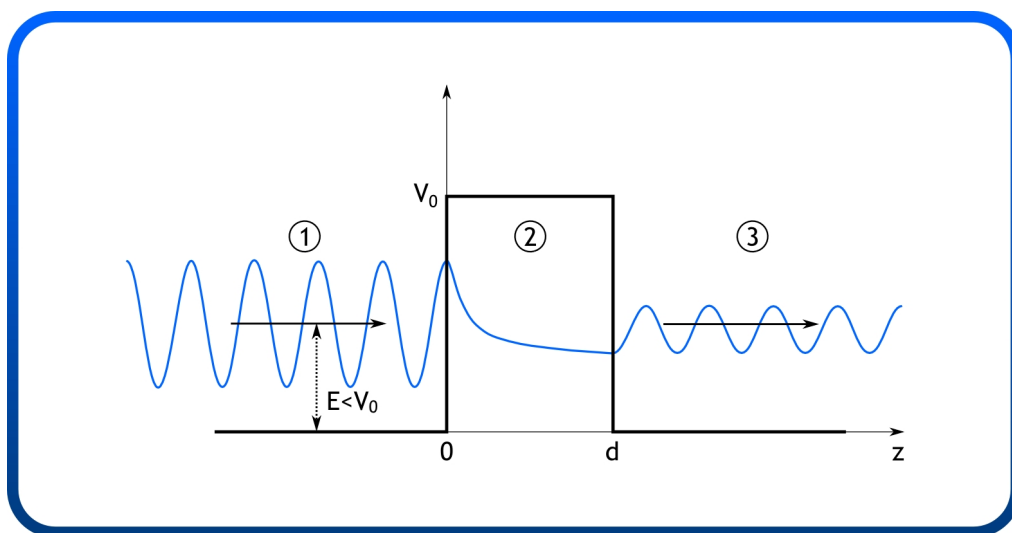


FIG. 1.6 *Barrière tunnel unidimensionnelle.*

Selon la mécanique classique, l'électron, dont l'énergie E est inférieure à la hauteur de la

barrière V_0 , sera réfléchi ou absorbé, mais ne pourra en aucun cas traverser. En mécanique quantique en revanche, l'électron est assimilé à une fonction d'onde vérifiant l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + V(z)\psi = E\psi \quad (1.1)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger dans les différents domaines montre qu'il existe une probabilité de présence non nulle de l'autre côté de la barrière. On peut alors calculer un coefficient de transmission, qui correspond à la probabilité de transition tunnel de l'électron. Dans le cas d'une barrière épaisse ($Kd \gg 1$), on obtient :

$$T \approx \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp(-2Kd) \quad (1.2)$$

où $K = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$ est le facteur d'atténuation de la barrière.

C'est la décroissance exponentielle de la transmittivité des électrons, en fonction de l'épaisseur de la barrière tunnel, qui a inspiré à Binnig et Rohrer l'idée du microscope à effet tunnel (en anglais Scanning Tunneling Microscopy (STM)). Leur objectif fût d'exploiter l'extraordinaire sensibilité verticale de ce phénomène⁽⁷⁾, pour concevoir un instrument possédant une résolution spatiale hors du commun. Ils y parvinrent en 1981, en enregistrant les premières courbes $I_t(z)$, démontrant la dépendance exponentielle du courant tunnel à la largeur de barrière [34].

L'effet tunnel avait pu être observé de manière expérimentale bien avant l'invention du STM. Il a notamment été invoqué dès 1928, pour expliquer l'ionisation des atomes d'hydrogène dans un champ électrique intense [35], le phénomène d'émission par effet de champ [36], ou encore la radioactivité [37]. À partir de 1962, il a été massivement utilisé dans le cadre des jonctions Josephson [38], dans lesquelles, les paires d'électrons de Cooper, transitent à travers une fine couche d'oxide, séparant deux métaux supraconducteurs.

L'originalité de Binnig et Rohrer, récompensée en 1986 par un prix Nobel, a été de sortir de la géométrie statique jusqu'alors de mise, pour considérer une barrière tunnel de dimension ajustable. Dans le modèle originel, par exemple, c'est la pointe qui, mobile, peut être approchée à quelques Angströms de la surface que l'on souhaite étudier. L'espace séparant les deux électrodes, constitue la barrière tunnel. Il pourra s'agir, selon l'environnement de travail, de vide, d'un gaz, ou encore d'un solvant. Le positionnement de la pointe avec une précision picométrique est une véritable prouesse technique. Il est rendu possible par l'utilisation de céramiques piezo-électriques, pilotées par une électronique de contrôle afin de maintenir une distance pointe-échantillon constante. Un système d'amortissement des vibrations doit de plus être utilisé pour éviter toute perturbation mécanique.

Lorsque la pointe et la surface entrent en interaction tunnel, l'écart entre leurs travaux de sortie donne naissance à un courant d'électrons. Au bout d'un moment, cependant, le système atteint un état d'équilibre, dans lequel les niveaux de Fermi de part et d'autre de la barrière, sont alignés. Une tension de polarisation V_g appliquée entre les deux électrodes, disymétrise

⁽⁷⁾ une augmentation de l'épaisseur de barrière de 1 Å, induit une variation d'un ordre de grandeur sur le facteur de transmission

à nouveau la jonction et établit un courant tunnel permanent. Une première estimation de ce courant avait été donnée par Simmons en 1963, pour un système unidimensionnel, considérant des électrodes planes [39] :

$$I_t \propto V_g \exp(-2Kd) \quad (1.3)$$

On retrouve la dépendance exponentielle du courant tunnel à l'épaisseur de barrière, soit ici la distance pointe échantillon. À partir de cette expression deux modes topographiques sont envisageables :

- un mode courant constant (figure 1.7(a)), dans lequel, comme son nom l'indique, le niveau de courant est maintenu constant, grâce à une boucle de régulation. D'après la relation $I_t(z)$, cela revient à conserver une distance pointe-surface invariante. Le déplacement vertical de la pointe retrace alors le profil topographique de la surface. Afin que la dilatation des céramiques piezoélectriques soit fidèle au relief, il est nécessaire d'utiliser de faibles vitesses de balayage, permettant à la régulation de se faire correctement.
- un mode hauteur constante, dans lequel la pointe détecte, lors du balayage, les variations du courant tunnel I_t fonctions de l'évolution du relief (figure 1.7(b)). La boucle de régulation est alors inactive et le tracé du courant donne une image de la surface. Contrairement au mode courant constant, toutes les vitesses sont permises : la boucle de régulation étant ouverte, son temps de réponse ne constitue plus un facteur limitant. Cependant, l'absence de régulation augmente le risque de « crash » de la pointe dans la surface. Les problèmes de dérive thermique notamment, rendent l'utilisation de ce mode délicate à température ambiante.

Les images présentées dans ce mémoire ont été acquises en mode courant constant, qui est de loin le plus répandu.

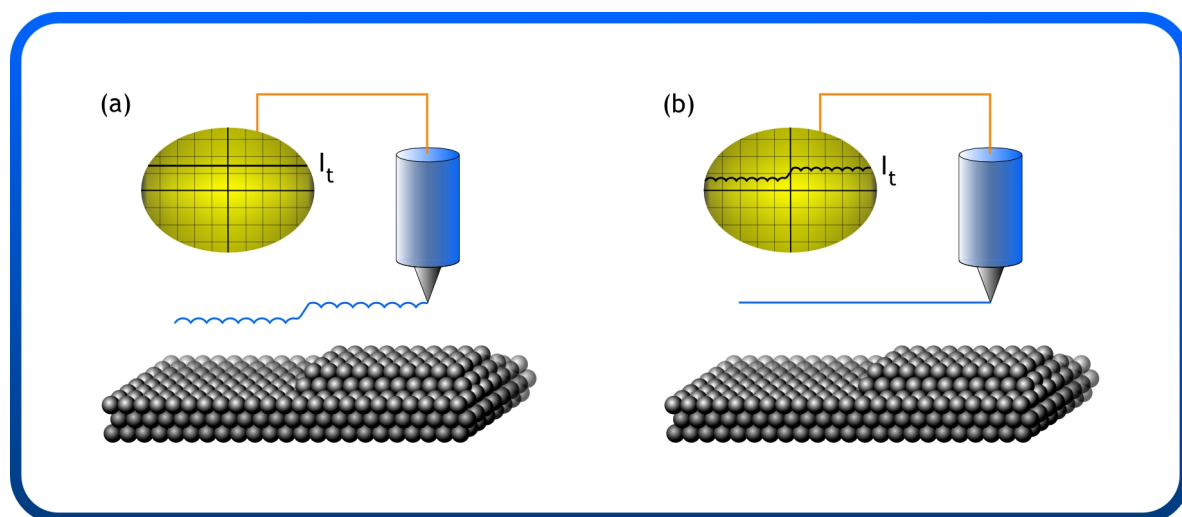


FIG. 1.7 Modes topographiques du STM. (a) Mode courant constant. (b) Mode hauteur constante.

Le modèle utilisé par Simmons pour le calcul du courant tunnel est assez éloigné de la réalité du STM. La géométrie unidimensionnelle du problème, d'une part, est inadaptée. D'autre part, un comportement d'électrons libres est supposé dans les électrodes, sans tenir compte de la

densité d'états du matériau. Ce dernier point peut se révéler particulièrement critique dans le cas d'une surface semiconductrice.

Tersoff et Hamann ont, les premiers, donné une expression du courant tunnel, tenant compte du caractère tridimensionnel de la jonction STM [40, 41]. En s'appuyant sur le formalisme de Bardeen, et en considérant pour la pointe de symétrie sphérique, une orbitale s, ils ont aboutit à une expression du courant tunnel :

$$I_t \propto V_g \exp(-2KR) D_p(E_F) \rho_s(r_0, E_F) \quad (1.4)$$

où V_g est la tension de polarisation appliquée, R le rayon de courbure de la pointe, r_0 son centre de courbure, $D_p(E_F)$ la densité d'états électroniques de la pointe au niveau de Fermi et $\rho_s(r_0, E_F)$ la densité d'états de la surface au niveau de Fermi, évaluée en r_0 . La dépendance exponentielle à la distance pointe-échantillon est toujours présente : on la retrouve en développant $\rho_s(r_0, E_F)$. L'influence des densités d'états locales de la pointe et de l'échantillon sur le courant tunnel est de plus mise en évidence. Une image STM, renferme donc, outre les données topographiques, une information sur les états électroniques des électrodes. Cela rend son interprétation très délicate, car il est souvent difficile de séparer ces deux contributions.

L'expression 1.4 est limitée aux basses températures et aux valeurs de tension de polarisation faibles : $k_b T \gg |e|V_g \gg V_0$. Elle peut être généralisée, quelle que soit V_g , à :

$$I \propto \int_{E_F - eV_g}^{E_F} D_p(E + eV_g) \rho_s(r_0, E) T(E, V_g) dE \quad (1.5)$$

$T(E, V_g)$ étant le facteur de transmission de la barrière.

En faisant varier la tension de polarisation V_g on peut donc sélectionner les états électroniques de la surface qui contribuent au courant tunnel. Dans une première approximation, on considérera que la dérivée dI/dV reflète la densité d'états de la surface et que sa détermination permet donc d'accéder aux propriétés électroniques intrinsèques du matériau étudié.

Un spectre dI/dV peut être obtenu en faisant l'acquisition d'une courbe $I(V)$, puis en dérivant celle-ci de manière numérique. Pour cela, la pointe est positionnée au-dessus de la zone que l'on souhaite sonder, et s'y stabilise pour satisfaire la consigne de régulation topographique (I_t, V_g). La boucle de régulation est ensuite désactivée, et une rampe de tension est appliquée à la pointe, durant laquelle sa hauteur reste constante. La variation du courant tunnel en fonction de la tension de polarisation est enregistrée, puis l'asservissement est ré-engagé.

Il est aussi possible d'acquérir directement le spectre $\frac{dI}{dV}(V)$. En effet, en appliquant une modulation $\Delta V_g = V_\Delta \cos \omega t$ de faible amplitude ($V_\Delta \ll V_g$) à la tension de polarisation V_g , on génère une fluctuation sur courant tunnel :

$$I(V) = I(V_g + \Delta V_g) \quad (1.6)$$

$$= I(V_g) + \frac{\partial I(V)}{\partial V} V_\Delta \cos \omega t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 I(V)}{\partial V^2} V_\Delta^2 \cos^2 \omega t + \dots \quad (1.7)$$

En démodulant le courant tunnel à la fréquence ω à l'aide d'une détection synchrone, on

obtient un signal proportionnel à la conductance différentielle $\frac{dI}{dV}$ et donc à la densité d'états.

D'un point de vue pratique, on réalise, dans un premier temps, une image topographique, afin de repérer les éléments de la surface dont on souhaite sonder les propriétés électroniques. La pointe est ensuite positionnée en ces points pour faire l'acquisition des spectres. À température ambiante cependant, les effets de dérive thermique rendent ce positionnement incertain et il devient alors difficile d'établir une corrélation fiable entre les caractéristiques topographiques et spectroscopiques. Le mode CITS (Current Imaging Tunneling Spectroscopy), dans lequel ces données sont acquises simultanément, permet de pallier à ce problème. Comme l'illustre la figure 1.8(a), une grille spectroscopique est définie, sur l'image topographique. Lors du balayage, une courbe $I(V)$ (et éventuellement $\frac{dI}{dV}(V)$ si une détection synchrone est utilisée) sera enregistrée, chaque fois que la pointe atteindra un noeud de cette grille. Outre une meilleure corrélation entre les détails structuraux et spectroscopiques, les informations fournies par ces mesures ont un caractère statistique qui fait défaut aux spectres acquis de manière ponctuelle. Si l'on s'intéresse à présent à une énergie spécifique, il est possible, à partir des valeurs I_t lues sur les courbes $I(V)$ pour la tension de polarisation correspondante, de reconstruire une image de courant. Un exemple en est donné, pour $V_g = -1,25$ V, aux figures 1.8(b) et 1.8(c). L'étude de telle images, en vis-à-vis de la topographie, est particulièrement utile pour rechercher l'influence de conformations locales, sur les propriétés électroniques des matériaux.

Enfin, il est généralement utile de normaliser les spectres obtenus, afin de s'affranchir de leur dépendance à la tension de polarisation V_g et à la distance pointe-échantillon. Particulièrement, dans le cas où les propriétés électroniques de la surface étudiée sont inhomogènes, la distance pointe-échantillon varie selon la zone sondée⁽⁸⁾, rendant la comparaison des spectres acquis en ces différents points peu fiable. Feenstra *et al.* ont proposé de remédier à cela en normalisant les courbes dI/dV par le ratio I/V [42]. Le problème de divergence qui apparaît dans le gap des matériaux semi-conducteurs, où I_t et dI/dV sont nuls, peut être résolu en remplaçant, le ratio I/V par $\sqrt{(I/V)^2 + c^2}$ [43]. c est une constante faible, qui doit être négligeable devant I/V aux valeurs de tension de polarisation élevées, afin de ne pas perturber l'allure de la courbe. À V_g petit, elle doit cependant être suffisamment grande pour empêcher la divergence du signal. Cette méthode a été employée dans la normalisation de nos courbes dI/dV afin de réduire le niveau de bruit dans le gap, une valeur $c = 10^{-3}$ ayant été choisie.

1.3.2 Microscopie à force atomique

L'invention du microscope à effet tunnel a donné lieu à un essor considérable de la science des surfaces. Nombre de matériaux conducteurs et semi-conducteurs ont été étudiés, et la nécessité d'étendre ces investigations aux surfaces isolantes s'est manifestée rapidement. C'est pour répondre à ce besoin que Binnig et ses collaborateurs élaborent en 1986, le premier microscope à force atomique. Celui-ci se base, de manière similaire au STM, sur le fait d'approcher une sonde à quelques nanomètres d'une surface. Cependant la grandeur sondée n'est plus ici le courant tunnel, mais la force qui s'exerce entre les atomes de la surface et ceux de la pointe. Il n'y a pas de limitation à la nature de cette force, et la technique a donc été déclinée suivant plusieurs modes au fil des ans. Les plus connus sont l'EFM et le SKPM, pour l'interaction

⁽⁸⁾ en supposant que l'on opère en mode courant constant

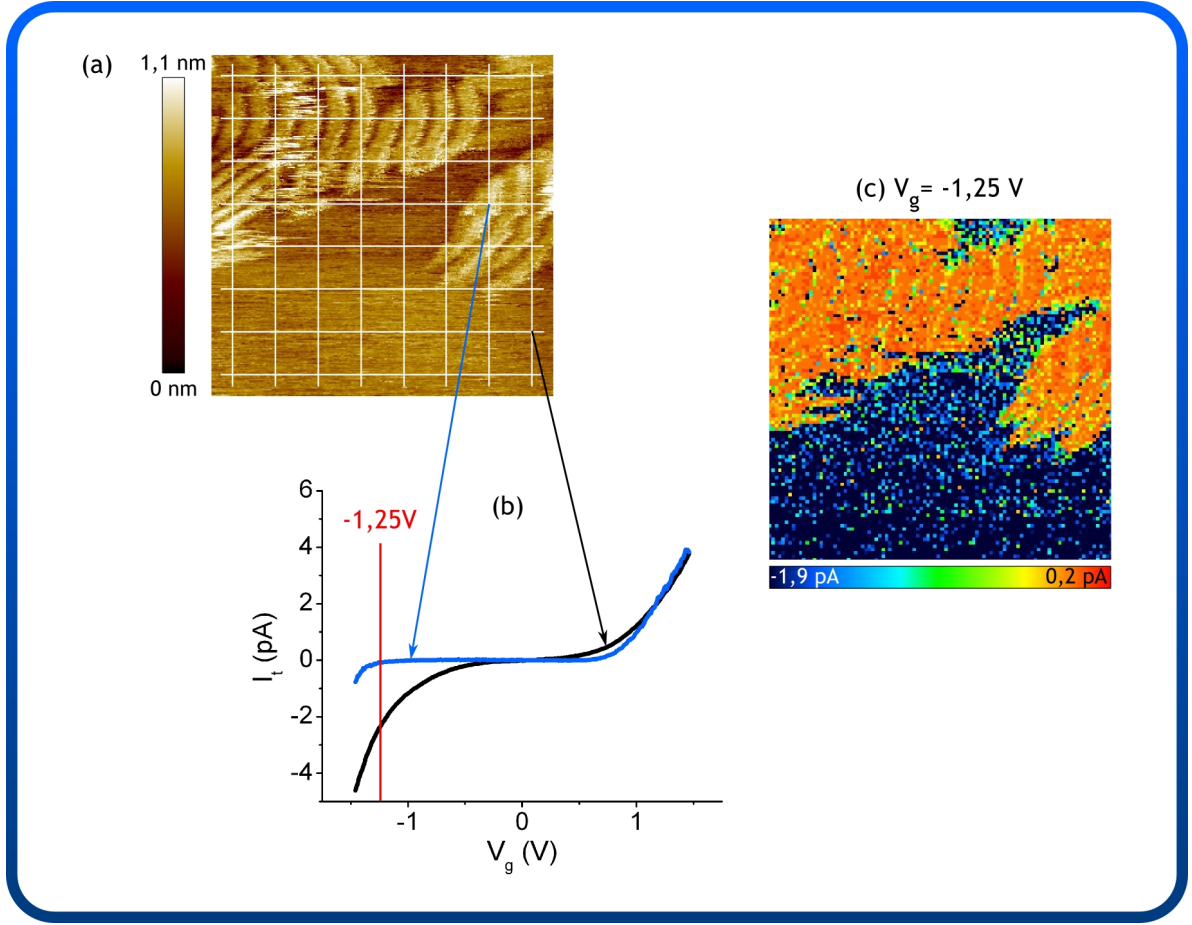


FIG. 1.8 Principe du CITS. (a) Image topographique (43×43 nm, 300×300 pixels) acquise lors d'une expérience de CITS avec une consigne de régulation $I_t = 4$ pA et $V_g = 1,5$ V. Une grille spectroscopique simplifiée y a été schématisée. La grille réelle est de 100×100 pixels. (b) Courbes $I(V)$ moyennées, correspondant au graphite (noir) et au P3DDT (bleu). (c) Image de courant reconstruite à partir des spectres enregistrés pendant l'expérience de CITS. Cette image correspond à une tension de polarisation $V_g = 1,25$ V.

électrostatique, et le MFM, qui s'intéresse, lui, aux forces magnétiques. Ces techniques n'ayant pas été abordées au cours de la thèse, nous nous en tiendrons, dans ce chapitre, à une description du mode AFM standard.

Dans ce cas deux forces sont principalement sondées :

- les forces de Van der Waals, qui résultent des interactions entre les moments dipolaires des atomes, sont attractives et s'exercent à longue portée. Elles comportent trois composantes⁽⁹⁾, dont les potentiels affichent une même dépendance en $-1/r^6$. Pour une pointe sphérique de rayon R et une surface plane, l'approche de Hamaker donne :

$$U_{vdW} = -\frac{A_H R}{6r} \quad (1.8)$$

⁽⁹⁾ correspondant à des interactions d'orientation, d'induction ou dues à la fluctuation des moments dipolaires

où A_H est la constante de Hamaker et r la distance entre la pointe et la surface.

- les forces chimiques traduisent, elles, le principe d'exclusion de Pauli. Ce sont des forces répulsives (on les appelle aussi «répulsion de cœur dur») qui s'exercent à courte portée.

Le potentiel de Lennard-Jones, qui prend en compte ces deux contributions, est généralement utilisé pour décrire l'interaction pointe-échantillon :

$$U_{LJ}(r) = -E \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (1.9)$$

Aux conditions ambiantes, des forces de capillarité viennent s'ajouter à celles de Van der Waals et à la répulsion de cœur dur. Du fait de la fine pellicule d'eau qui recouvre la surface, un ménisque se forme entre la pointe et l'échantillon, attirant la pointe au contact. Lors de l'introduction de l'échantillon sous ultra-vide, les molécules d'eau se désorbent, et les forces de capillarité ne perturbent donc plus l'interaction.

Les forces que nous venons de décrire sont de l'ordre du nano- voire du piconewton et la sonde doit donc être d'une grande sensibilité. La géométrie du microlevier, ou cantilever, qui présente l'avantage d'être très rigide suivant deux axes, et très flexible suivant le dernier a été communément adoptée. La raideur k du levier, qui détermine sa capacité de détection, dépend de la géométrie, mais aussi du matériau dans lequel il est usiné. Dans la majorité des cas il s'agira de silicium, les constantes de raideurs pouvant aller de 10 N.m^{-1} à 1 kN.m^{-1} suivant les applications.

À l'approche de la surface, le levier subit une déflexion, reliée à la force d'interaction entre la pointe et l'échantillon. Un faisceau laser est réfléchi au dos du microlevier, vers une photodiode, permettant de détecter, à travers la position du point d'impact du laser, le mouvement du microlevier. Cette méthode de détection, si elle est tout à fait satisfaisante à l'air, peut-être difficile à adapter à d'autres environnements de travail.

Dans le cadre des modes dynamiques, des résonateurs quartz, type diapason peuvent aussi être utilisés. L'effet de l'interaction pointe-échantillon est alors traduit par une variation de fréquence, répercutée sur le courant récolté aux électrodes. Contrairement, à la détection lumineuse, la mesure de ce courant est facilement mise en œuvre dans tout type d'environnement.

Alors que les débuts de la microscopie à effet tunnel avaient été marqués par la résolution de la structure de la surface de silicium 7×7 , il a fallu attendre 5 ans avant les premières images AFM présentant une résolution à l'échelle atomique [44] pourtant prédite dès l'article original [45]. Ce délai est d'autant plus surprenant, qu'une meilleure résolution spatiale était attendue en AFM : celui-ci sonde, en effet, tous les électrons, dont les électrons de cœur très localisés, alors que le STM est restreint aux électrons proches du niveau de Fermi, plus diffus. En réalité, plusieurs phénomènes rendent l'obtention de la résolution atomique en AFM beaucoup plus difficile qu'en STM. Le premier d'entre eux, purement technologique, est lié à la méthode de détection de la force, la déflexion du cantilever étant sujette à un bruit en $1/f$. Les autres difficultés sont, elles, inhérentes à la grandeur sondée, *i.e.* la force d'interaction entre la pointe et la surface. La figure 1.9(a) représente les différentes forces ressenties par la pointe à courte et à longue portée ainsi que leur résultante. Si l'on compare cette dernière au courant tunnel deux différences majeures apparaissent :

- contrairement au courant tunnel la force d'interaction n'est pas monotone. Un asservissement du déplacement de la pointe sur la force mesurée sur l'ensemble de la courbe ne peut être stable, et il devra être limité aux régions monotones.

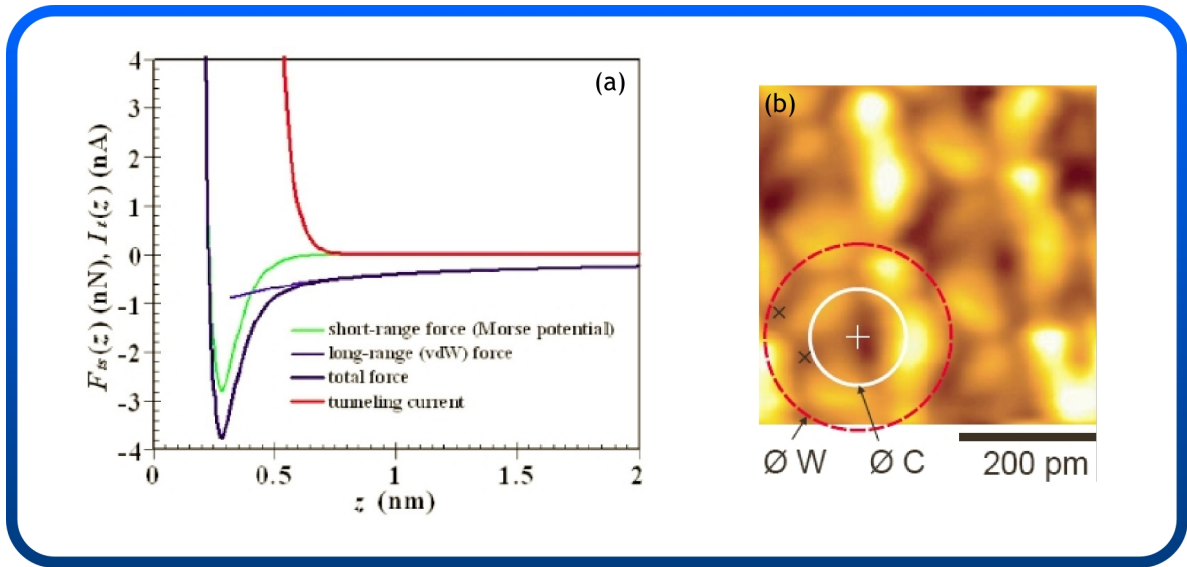


FIG. 1.9 Interaction pointe-échantillon en AFM et en STM. (a) Représentation de la dépendance à la distance z du courant tunnel I_t et de la force d'interaction entre la pointe et la surface F_{ts} . Courbe reproduite d'après Giessibl [46]. (b) Exemple d'image FM-AFM réalisée en mode harmonique, reproduite d'après Hembacher et al. [47], sur laquelle une résolution subatomique est observable. La surface étudiée ici est le graphite. Le cercle rouge en pointillé représente le diamètre d'un atome de tungstène de la pointe et celui en blanc celui d'un atome de graphite.

- la décroissance exponentielle du courant tunnel avec la distance localise fortement l'interaction STM et celle-ci concernera principalement le dernier atome de la pointe et un seul atome de la surface. Dans le cas de la microscopie de force, des forces à longue portée sont aussi présentes qui élargissent l'interaction à l'ensemble de la pointe.

En plus de ces deux particularités un phénomène de «saut au contact» est observé quand on approche un cantilever de la surface. La partie de l'interaction où il serait nécessaire de réguler pour obtenir la meilleure résolution est donc difficilement accessible.

Ces difficultés n'ont cependant pas entravé le développement de l'AFM. En effet la large gamme d'échantillons sur laquelle il est applicable, ainsi que le développement de mode opératoires à l'air ambiant, ont fait de cet instrument un appareil de caractérisation extrêmement répandu.

Modes AFM

Il existe deux modes d'imagerie principaux en AFM, basés sur une utilisation statique ou dynamique du capteur de force. Dans le mode statique, le plus intuitif des deux, la pointe est amenée en contact avec la surface, d'où sa seconde appellation de mode «contact». La déflexion ainsi induite sur le microlevier est liée à la force d'interaction par la relation $F = -kd$, k étant la constante de raideur du cantilever et d sa déflexion. Lors du balayage, cette force est maintenue constante par une boucle de régulation, et les images obtenues correspondent donc à une surface équipotentielle ($x, y, F = cte$).

Aux origines de l'AFM, le mode contact a connu une popularité certaine du fait de sa facilité de mise en œuvre. C'est notamment ainsi que la résolution atomique a été obtenue pour la première fois sur une image AFM en 1992 [44]. Néanmoins le développement des modes dynamiques, moins agressifs pour les échantillons, restreint aujourd'hui son champ d'application à des domaines plus spécifiques.

Dans les modes dynamiques, le résonateur, cantilever ou diapason, est mis en vibration. Hors interaction, son comportement peut être décrit par le modèle de l'oscillateur harmonique. Si on considère un oscillateur de masse m et de fréquence de résonance ω_0 auquel on applique une excitation sinusoïdale d'amplitude F_0 , l'équation du mouvement s'écrit :

$$m\ddot{z} + a\dot{z} + kz = F_0 \exp(i\omega t) \quad (1.10)$$

Le facteur a traduit l'amortissement de l'oscillation lié au frottement visqueux de l'air sur le résonateur. Il peut s'exprimer comme $a = m\omega_0/Q$. Sous ultra-vide, ces forces sont quasiment inexistantes. La résolution de l'Eq. 1.10 donne l'amplitude de vibration et la phase de l'oscillateur en fonction des paramètres d'excitation :

$$A(\omega) = \frac{F_0/m}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\omega_0/Q)^2]^{1/2}} \quad (1.11)$$

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\omega\omega_0/Q}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (1.12)$$

Une représentation de ces courbes est donnée sur les figures 1.10(a) et 1.10(b). En présence de l'interaction, une force $F_{ps}(z)$ doit être ajoutée à l'excitation, perturbant la réponse du résonateur. Sa fréquence propre se voit modifiée, et dans le cas d'une interaction inélastique, l'amplitude d'oscillation est réduite. La phase change aussi, suite à la variation de fréquence. L'asservissement peut donc se faire sur deux grandeurs : l'amplitude et la fréquence.

Les mesures en modulation d'amplitude (en anglais Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy (AM-AFM)), sont de loin les plus répandues. C'est en effet dans ce mode, aussi appelé contact intermittent ou Tapping®, qu'opèrent la plupart des AFM commerciaux. Le cantilever est excité avec une fréquence constante, f_ω , proche de sa fréquence de résonance f_0 . Lorsqu'il entre en interaction le déplacement de la courbe de résonance entraîne une variation d'amplitude ΔA , sur laquelle se fait l'asservissement. Cette variation peut être due en partie à des interactions inélastiques, mais la figure 1.10(a), montre qu'elle se produit aussi pour des interactions élastiques. Elle résulte, du fait que l'excitation est à fréquence fixe. Le temps de stabilisation de l'amplitude lorsque l'interaction varie est :

$$\tau_A = \frac{2Q}{\omega_0} \quad (1.13)$$

Afin de conserver des temps de balayage raisonnables, il est donc préférable de travailler avec des facteurs de qualité faible. En raison de la forte augmentation du facteur de qualité sous ultra-vide, le mode AM-AFM est peu adapté à cet environnement.

Les mesures en modulation de fréquence (en anglais Frequency Modulation Atomic Force Microscopy (FM-AFM)) ont une approche assez différente. Le résonateur y est excité à sa

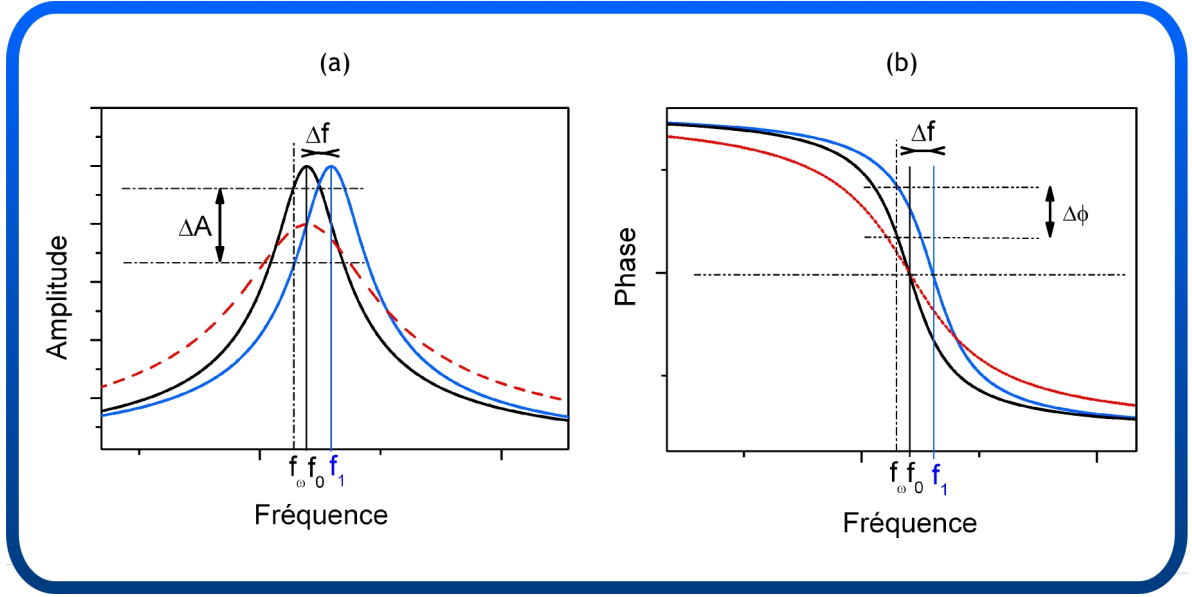


FIG. 1.10 Réponse d'une sonde oscillante à l'interaction avec la surface. (a) Représentation schématique de l'effet de l'interaction pointe-surface sur l'amplitude (a) et la phase (b). Les courbes bleues correspondent à une interaction conservative, tandis que les rouges traduisent une interaction dissipative. Figure reproduite d'après la thèse de J. Senzier [48]

fréquence de résonance. Lorsqu'il entre en interaction avec la surface, la fréquence d'excitation suit le déplacement de f_0 , afin de maintenir la résonance. Ce suivi se fait par l'intermédiaire du signal de phase⁽¹⁰⁾ grâce à une électronique à verouillage de phase ou Phase Locked Loop (PLL). Le temps de mise à l'équilibre de la phase $\tau_\phi \approx 1/f_0$ étant indépendant de Q , ce mode peut être mis en œuvre sous ultra-vide.

L'asservissement s'effectue sur la variation de fréquence Δf et une seconde boucle de régulation est utilisée afin de maintenir l'amplitude de vibration constante. La variation de l'amplitude est ici forcément due à des interactions inélastiques et donne donc accès à un signal de dissipation. Il faut noter que la stabilisation de l'amplitude τ_A reste dépendante de Q , et que l'obtention d'images de dissipation fiables nécessite des vitesses de balayages très lentes.

L'interprétation des signaux AFM dans ce mode reste cependant délicate. Pour des amplitudes de vibration faibles, on peut montrer que $\Delta f(z)$ est proportionnel au gradient de la force $F_{ps}(z)$. L'amplitude de vibration doit cependant être connue, pour que cette approximation puisse être faite, ce qui dans le cas de cantilevers, en mode déflexion de faisceau, n'est pas toujours évident. Aux grandes amplitudes, la dépendance du décalage en fréquence à la force d'interaction reste complexe.

La résolution atomique a pu être obtenue sur de nombreuses surfaces en FM-AFM [49–52]. Le développement de techniques de régulation sur les modes harmoniques de l'oscillateur, a de plus permis de réaliser des images très prometteuses, où une résolution subatomique, supérieure à celle du STM est atteinte [47].

⁽¹⁰⁾ lorsque l'oscillateur est en résonance, $\phi=90^\circ$

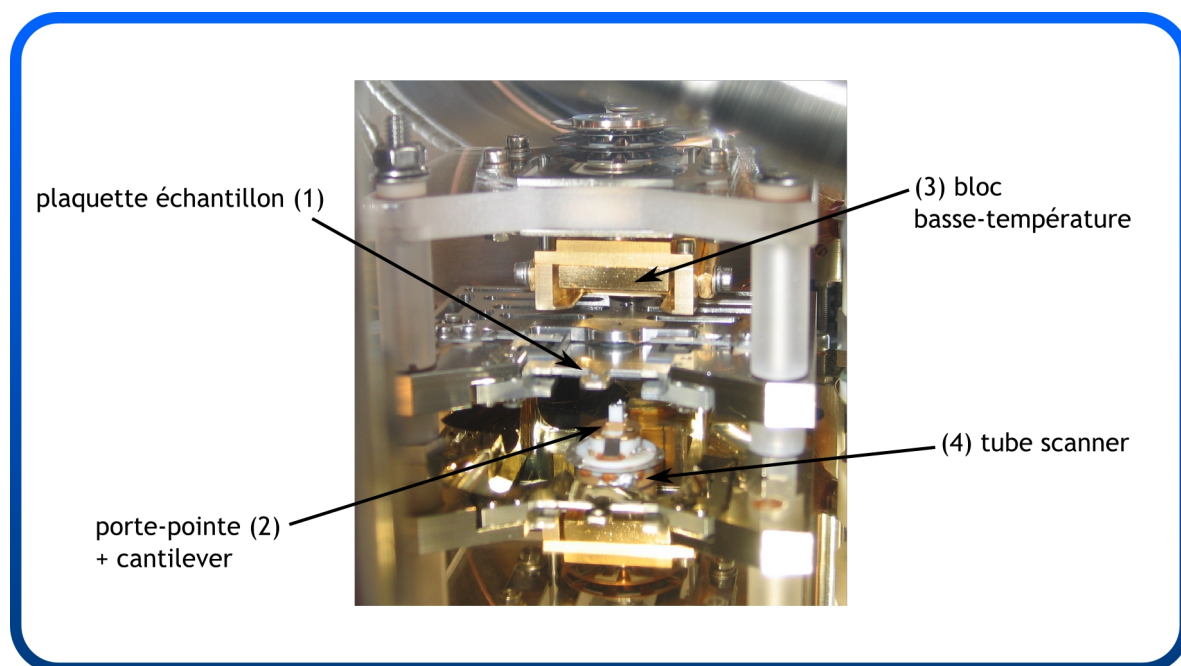


FIG. 1.11 Photo de la plate-forme de champ proche VT-AFM.

Si l'AM-AFM est intensivement utilisé pour la caractérisation de films organiques, les mesures en FM-AFM restent marginales sur ces matériaux. Plusieurs études rapportent néanmoins l'obtention d'une résolution submoléculaire dans des monocouches auto-organisées sur des surfaces conductrices [53, 54], aussi bien qu'isolantes [55–58]. Le FM-AFM permet donc d'étendre les investigations structurales, actuellement restreintes aux substrats conducteurs, aux substrats isolants. Du point de vue de l'électronique moléculaire et organique, le franchissement de cette étape est crucial, car il offre la possibilité de sonder, directement au sein d'un dispositif, l'arrangement des molécules.

1.3.3 Le VT-AFM

Le microscope de champ proche est un modèle commercial, le VT-AFM (Variable Temperature Atomic Force Microscope), conçu par Omicron Nanotechnology GmbH. Il s'agit d'une plate-forme à température variable, pouvant fonctionner, selon le type de sonde utilisé, en AFM ou en STM. Une photo de l'étage STM/AFM a été reproduite à la figure 1.11.

Dans la configuration choisie, l'échantillon (1), fixe, est positionné au-dessus de la sonde (2), qui est, elle, montée sur le scanner (4). Ce dernier est un tube piezoélectrique 4-quadrants, possédant une fenêtre de balayage de $10 \times 10 \mu\text{m}$ et une course en Z d'environ $1,5 \mu\text{m}$. La résolution verticale est supérieure à $0,01 \text{ nm}$. Les mouvements grossiers de positionnement sur la surface, ou d'approche préliminaire, sont effectués, quant à eux, par des moteurs inertiels pas-à-pas.

L'étage STM/AFM est découplé du bâti ultra-vide par quatre ressorts. Les vibrations de ce système sont amorties par des courants de Foucault, des ailettes de cuivre aux bords la plate-forme de champ proche, venant s'intercaler avec des aimants permanents fixés au bâti.

En combinant les procédés de chauffage et de refroidissement, une large gamme de température est accessible (25 K à 1500 K). Comme sur les fours, l'échauffement peut être réalisé selon deux méthodes :

- l'une impliquant la circulation d'un courant directement dans l'échantillon ;
- l'autre se faisant de manière radiative, un élément porté à haute température rayonnant sur l'échantillon.

Pour les basses températures, un cryostat à circulation d'hélium liquide, fixé à l'embase de la chambre STM/AFM, est utilisé. L'échange de calories avec l'échantillon est assuré par le bloc basse-température (3), connecté au cryostat par une tresse en cuivre. Afin de conserver une bonne isolation mécanique, celle-ci est très flexible. Le bloc peut être positionné par glissement au-dessus de l'échantillon, qu'il refroidira par conduction. Quel que soit le processus thermique employé, seule la température de l'échantillon varie. La présence d'un écran thermique sur le tube scanner, permet de limiter les effets du rayonnement en provenance de l'échantillon.

La possibilité de chauffer ou refroidir l'échantillon, sur l'étage STM/AFM n'a pas été exploitée, lors des mesures rapportées dans ce manuscrit et les images de champ proche qui y sont présentées ont toutes été obtenues à température ambiante.

Calibration du tube scanner

Le tube scanner a été calibré sur une surface de référence : le Si(111) reconstruit 7×7 . Les figures 1.12(a) et 1.12(c) représentent des images typiquement obtenues sur cette surface. Les nombreuses marches figurant sur l'image (a), vont nous permettre d'effectuer la calibration en Z. On détermine à partir de l'histogramme (b), une hauteur de marche atomique de 0,394 nm. Cette valeur présente un écart de 25% par rapport à celle trouvée dans la littérature [59, 60] et le tube scanner a donc été recalibré.

Comme le montre la figure 1.12(c), le motif de la reconstruction est clairement observable lorsque l'on zoome sur les terrasses. En mesurant sa périodicité nous pourrions procéder à la calibration selon les axes X et Y. Le profil de la figure 1.12(d) est indiqué par un trait blanc sur l'image (c). La distance entre deux «trous» du motif est en moyenne de 2,70 nm. Pour chacune des trois directions de cette périodicité, l'écart à la valeur théorique de 2,69 nm [61] est inférieur à 5%. Cette erreur étant faible, le tube scanner n'a pas été recalibré dans les directions X et Y. Les 5% d'écart ont été intégrés à l'incertitude donnée pour nos mesures.

STM en mode bas courant

La particularité du mode STM sur le VT-AFM est qu'il opère à bas courant, imposant donc l'utilisation d'un préamplificateur adapté. Le premier étage, qui sert à la conversion courant-tension, est situé dans l'enceinte ultra-vide, au plus près de la pointe, afin de limiter le bruit électronique. Son architecture reste relativement classique, mais ce n'est pas le cas de celle de l'étage amplificateur. En effet, en STM bas courant, la nécessité d'augmenter au maximum le rapport signal sur bruit, en conservant suffisamment de bande passante, implique la conception de circuits électroniques spécifiques [62–64]. Pour des raisons de confidentialité, les plans du boîtier externe, dans lequel se fait l'amplification, ne nous ont pas été communiqués. On

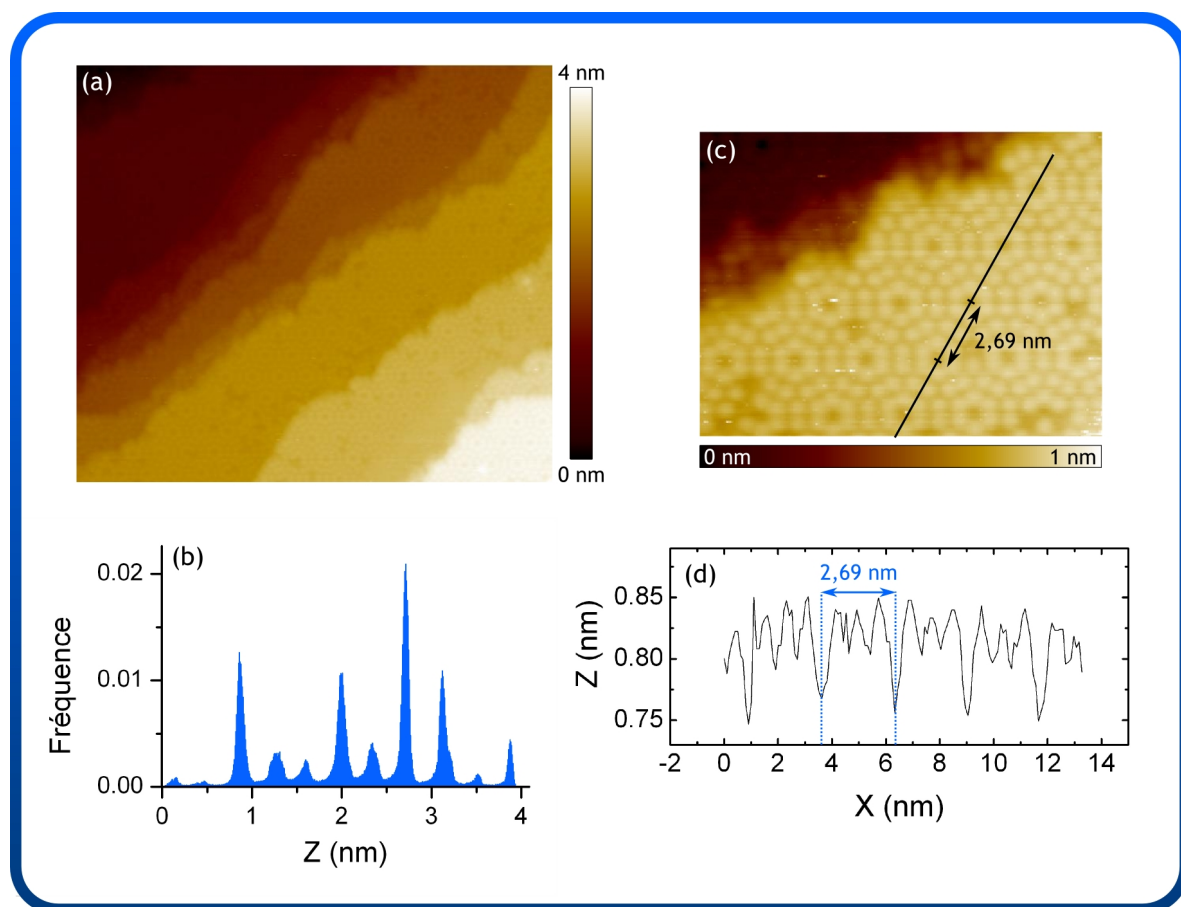


FIG. 1.12 *Calibration du tube scanner sur une surface de $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$. (a) Image STM ($50 \times 4 \text{ nm}$, $500 \times 440 \text{ pixels}$) de marches atomiques à la surface d'un échantillon de silicium monocristallin, orienté suivant la direction $[111]$. Les consignes de régulation pour cette image sont $I_t = 5 \text{ pA}$ et $V_g = -2 \text{ V}$. (b) Histogramme de hauteur correspondant à l'image (a). Les niveaux des terrasses apparaissent clairement. (c) Zoom de $16,2 \times 4,4 \text{ nm}$ ($163 \times 126 \text{ pixels}$) dans l'image (a). Le profil symbolisé par la ligne noire est reproduit en (d). Il permet de déterminer la périodicité de la reconstruction.*

peut cependant souligner deux de ses caractéristiques. Il dispose, d'une part, d'un système de compensation des offsets, indispensable lorsque de faibles valeurs de courant sont mises en jeu. D'autre part, la tension de polarisation n'est plus appliquée à l'échantillon, mais directement à la pointe. L'échantillon, lui, est ramené à la masse.

Les systèmes π -conjugués sont des matériaux fragiles, sensibles aux interactions avec la pointe STM. Or comme cela a été démontré dans le cas de systèmes auto-assemblés d'alcane-thiols [65], ces interactions peuvent modifier l'état de surface du film organique. Il est donc préférable d'étudier ces matériaux en mode bas courant, dans lequel la pointe est maintenue loin de la surface. Dans le cas de nos systèmes, la figure 1.13(a) montre que la monocouche n'est pas altérée par le balayage de la pointe, malgré la valeur élevée du courant (environ 100 pA ici). Le profil réalisé sur l'image de courant (c), affiche cependant un niveau de bruit beaucoup plus important sur le P3DDT que sur Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG), révélant une instabilité de la jonction tunnel en ces zones. Si elle n'est pas dérangeante du point de vue de

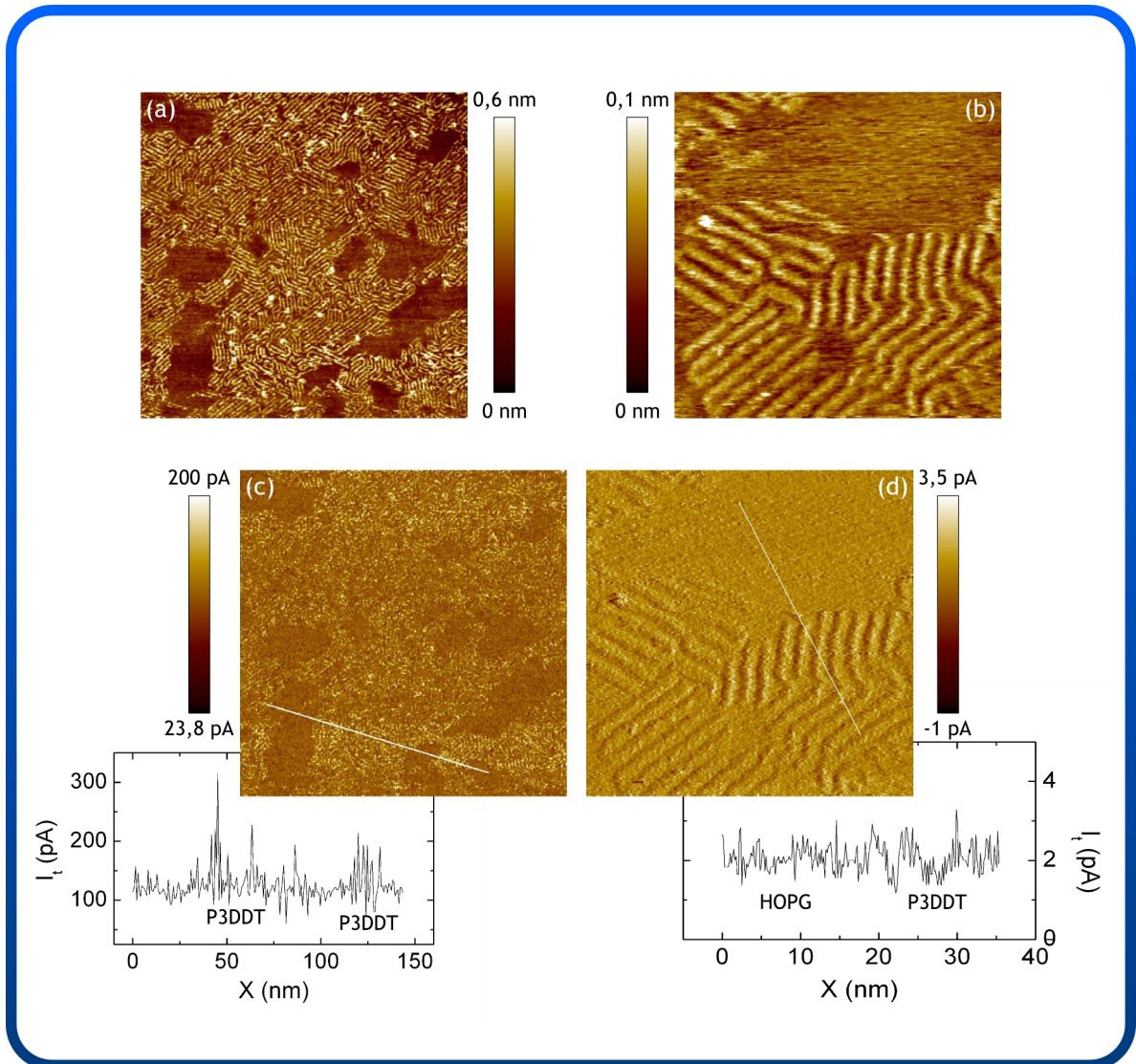


FIG. 1.13 Apport du mode bas courant pour imager les matériaux π -conjugués. (a) et (b) Images topographiques acquises à l'air. Les dimensions des images sont : (a) 201×201 nm, 300×300 pixels et (b) 44×44 nm, 300×300 pixels. Seule (b) a été acquise en mode bas courant. On donne pour ces deux images les consignes de régulation : (a) $I_t = 150$ pA et $V_g = -1$ V (b) $I_t = 1,5$ pA et $V_g = -1$ V. Les images de courant correspondantes sont représentées en (c) et (d). Un profil topographique, signalé par un trait blanc a été tracé pour chacune d'entre elles.

l'acquisition topographique, la mauvaise régulation du courant sur le polymère rend l'analyse des données spectroscopiques incertaine. Les images 1.13(b) et (d), ont été enregistrées après implémentation d'un préamplificateur bas courant au microscope. Comme on peut le voir sur le profil tracé en (d), le niveau de bruit au-dessus du P3DDT et du graphite est à présent équivalent. L'utilisation du mode bas courant crée donc un contexte beaucoup plus favorable pour entreprendre des mesures STS.

Préparation des pointes STM

La qualité des images STM dépend énormément de celle de la pointe. Nous avons utilisé en majorité, des pointes en tungstène, fabriquées au laboratoire par attaque électrochimique. La technique de gravure, nous a été inspirée par Kulawik *et al.* [66].

Les électrodes sont formées par deux anneaux d'or, disposés l'un au-dessus de l'autre et alignés verticalement. Le fil de tungstène que l'on souhaite graver, est positionné en leur centre. Dans notre cas, il s'agit de fil de diamètre $\phi = 0,25$ mm acheté chez Goodfellow. On dépose, à l'aide d'une seringue, quelques gouttes d'une solution de KOH, de concentration $c = 1$ M, afin de former un film dans chaque anneau. La réaction chimique, qui se produit au niveau de l'anneau supérieur⁽¹¹⁾, démarre dès qu'une tension est appliquée entre les deux électrodes. Généralement, celle-ci est comprise entre 10 V et 15 V. Lorsque le fil de tungstène est devenu suffisamment fin, la partie inférieure se détache, ouvrant de cette manière le circuit électrique. La réaction de gravure est donc immédiatement interrompue, sans que le recours à un dispositif complexe d'arrêt du courant soit nécessaire. Après rinçage à l'eau désionisée et à l'éthanol, la pointe est sertie dans un porte-pointe adapté au scanner et introduite sous ultra-vide.

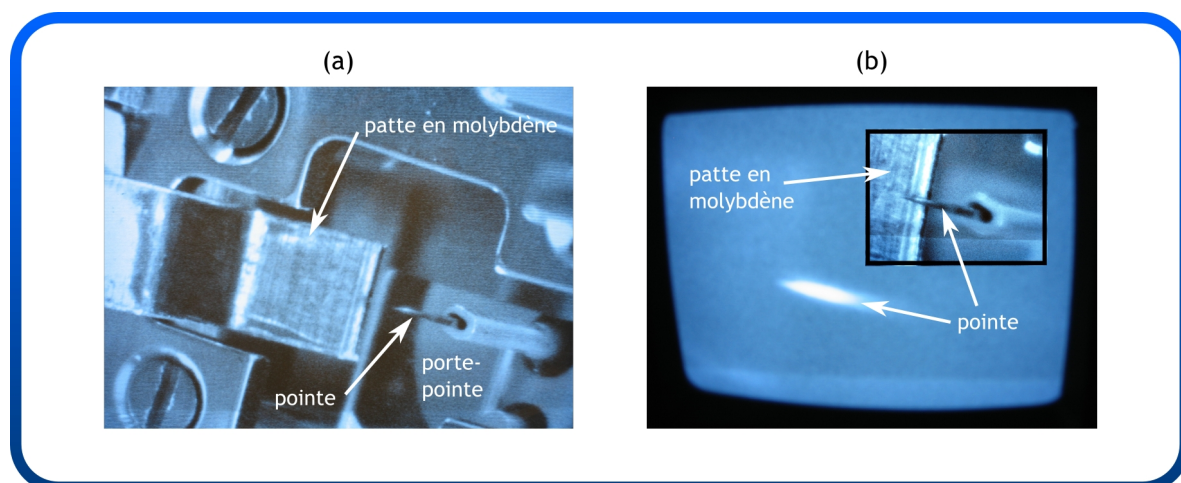


FIG. 1.14 *Traitement thermique des pointes sous ultra-vide. (a) Photo du dispositif de traitement de pointe à l'approche de la patte en molybdène. (b) Image de la caméra CCD infrarouge lors du traitement de la pointe. Toutes les sources de lumière visibles ont été éteintes, afin que le contraste observé soit uniquement dû aux différences de température. Une image du dispositif avant extinction est donnée en insert. En comparant les deux images, on voit que l'échauffement est localisé sur la pointe, à l'endroit où celle-ci touche la patte en molybdène.*

Le tungstène est un matériau facilement oxydable. Un fil laissé à l'air libre, par exemple, se couvrira avec le temps d'une fine couche d'oxide WO_2 . L'attaque électrochimique exploite cette propriété, mais donne, en contrepartie, souvent lieu à l'apparition d'une couche isolante sur la pointe. Afin d'éviter que cet oxide indésirable ne perturbe la jonction tunnel, un traitement thermique lui est appliqué sous ultra-vide. Pour cela, la pointe est contactée directement par une patte en molybdène, comme le montre la figure 1.14(a). La masse est ramenée par l'intermédiaire du porte-pointe. On y fait ensuite circuler un courant, provoquant ainsi un

⁽¹¹⁾si celui-ci est polarisé négativement et l'anneau inférieur positivement.

échauffement localisé au point de contact avec le molybdène. L'intensité du chauffage est contrôlée grossièrement, par la lecture de la pression et par le biais d'une caméra CCD infra-rouge. Généralement, la pointe est maintenue à des températures pour lesquelles elle émet dans l'infra-rouge, mais pas dans le visible, pendant 30 minutes.

Des pointes en tungstène ou en platine-irridium, coupées à la pince, ont aussi été utilisées, bien que beaucoup plus rarement. Ni le matériau dans lequel est faite la pointe, ni la manière dont elle a été préparée, n'ont eu d'impact clair sur la qualité des images, et nous ne précisons donc pas spécialement, au cours du manuscrit, le type de pointe employé.

Le mode AFM

L'AFM fonctionne en mode déflexion de faisceau. La source laser infrarouge est située à l'extérieur de l'enceinte. Le faisceau est acheminé sous ultra-vide par une fibre optique, puis réfléchi à sa sortie, à travers le tube scanner creux, vers le cantilever. Un jeu de miroirs permet de l'aligner sur l'extrémité du cantilever et de le positionner sur la photodiode.

La vibration du cantilever est excitée par un élément piezo-électrique. Comme nous l'avons dit plus haut, il n'est pas toujours évident dans le mode déflexion de faisceau de connaître l'amplitude de la vibration. N'ayant pas encore effectué de mesures visant à la déterminer, nous donnerons pour la décrire, le paramètre A_{vib} , qui correspond à l'amplitude du signal de force normale en sortie de photodiode.

Enfin, nous nous sommes procurés les cantilevers auprès de NanosensorsTM. Il s'agit de modèles en silicium garantissant un rayon de courbure inférieur à 2 nm. Leur raideur varie entre 21 N.m⁻¹ et 78 N.m⁻¹. Avant la première utilisation, une courbe de résonance est tracée afin de déterminer le facteur de qualité. Celui-ci se situe généralement autour des 20000 – 30000.

Bibliographie

- [1] Moore, J. H., Davis, C. C., and Coplan, M. A. *Building scientific apparatus : a practical guide to design and construction*, chapter 3, 75–118. Addison Wesley, 2nd ed edition (1941).
- [2] Brinkmann, M. and Wittman, J. C. Orientation of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) by Directional Solidification : A Simple Method to Reveal the Semicrystalline Structure of a Conjugated Polymer . *Adv. Mater.* **18**, 860–863 (2006).
- [3] Sirringhaus, H., Brown, P. J., Friend, R. H., Nielsen, M. M., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B. M. W., Spiering, A. J. H., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., Herwig, P., and de Leeuw, D. M. Two-dimensional charge transport in self-organized, high mobility conjugated polymers . *Nature* **401**, 685–688 (1999).
- [4] Demadrille, R., Rannou, P., Bleuse, J., Oddou, J.-L., and Pron, A. Regiochemically Well-Defined Fluorenone-Alkylthiophene Copolymers : Synthesis, Spectroscopic Characterization and Their Postfunctionalization with Oligoaniline . *Macromolecules* **36**, 7045–7054 (2003).

- [5] Bao, Z., Dodabalapur, A., and Lovinger, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility . *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108–4110 (1996).
- [6] Chen, T. A. and Rieke, R. D. The first regioregular head-to-tail poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and a regiorandom isopolymer : nickel versus palladium catalysis of 2(5)-bromo-5(2)-(bromozincio)-3-hexylthiophene polymerization . *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10087–10088 (1992).
- [7] Liu, J., Loewe, R. S., and Cullough, R. D. M. Employing MALDI-MS on Poly(alkylthiophenes) : Analysis of Molecular Weights, Molecular Weight Distributions, End-Group Structures, and End-Group Modifications . *Macromolecules* **32**, 5777–5785 (1999).
- [8] Tomanek, D., Louie, S. G., Mamin, H. J., Abraham, D. W., Thomson, R. E., Ganz, E., and Clarke, J. Theory and observation of highly asymmetric atomic structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite . *Phys. Rev. B* **35**, 7790–7793 (1987).
- [9] Moriarty, P. and Hughes, G. Atomic resolved material displacement on graphite surfaces by scanning tunnelling microscopy . *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2338–2340 (1992).
- [10] Ouseph, P. J., Poothacknal, T., and Matthew, G. Honeycomb and other anomalous surface pictures of graphite . *Phys. Lett. A* **205**, 65–71 (1995).
- [11] Paredes, J. I., Alonso, A. M., and Tascon, J. M. D. Triangular versus honeycomb structure in atomic-resolution STM images of graphite . *Carbon* **39**, 476–479 (2001).
- [12] Wang, Y., Ye, Y., and Wu, K. Simultaneous observation of the triangular and honeycomb structures on highly oriented pyrolytic graphite at room temperature : An STM study . *Surf. Sci.* **600**, 729–734 (2006).
- [13] Terada, Y., Choi, B., Heike, S., Fujimori, M., and Hashizume, T. Placing Conducting Polymers onto a H-Terminated Si(100) Surface via a Pulse Valve . *Nano. Lett.* **3**, 527–531 (2003).
- [14] Terada, Y., Choi, B. K., Heike, S., Fujimori, M., and Hashizume, T. Pulse Injection of Conducting Polymers onto H-terminated Si(100) Surfaces . *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2**, 28–31 (2004).
- [15] Koudia, M. *Rôle des atomes halogènes périphériques sur l'auto-organisation de molécules phtalocyanines en surface d'argent (111)*. PhD thesis, Université Paul Cézanne, (2006).
- [16] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. 7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space . *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120–123 (1983).
- [17] Rabe, J. P. and Buchholz, S. Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite . *Science* **253**, 424 (1991).
- [18] Kromer, J., Rios-Carrera, I., Fuhrmann, G., Musch, C., Wunderlin, M., Debaerdemaeker, T., Mena-Osteritz, E., and Bauerle, P. Synthesis of the First Fully α -Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes : Cyclo[n]thiophenes with Tunable Cavities in the Nanometer Regime . *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3481–3486 (2000).
- [19] Sheiko, S. S. and Moller, M. Visualization of Macromolecules - A First Step to Manipulation and Controlled Response . *Chem. Rev.* **101**, 4099–4123 (2001).
- [20] Samori, P. and Rabe, J. P. Scanning probe microscopy explorations on conjugated (macro)molecular architectures for molecular electronics . *J. Phys. : Condens. Matter* (2002).

- [21] Mena-Osteritz, E. Superstructures of Self-Organizing Thiophenes . *Adv. mater* **14**, 609–616 (2002).
- [22] Mena-Osteritz, E. and Bauerle, P. Complexation of C₆₀ on a Cyclothiophene Monolayer Template . *Adv. Mater.* **18**, 447–451 (2006).
- [23] Yokoyama, T., Yokoyama, S., Kamikado, T., Okuno, Y., and Mashiko, S. Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape . *Nature* **413**, 619–621 (2001).
- [24] Chen, Q., McDowall, A. J., and Richardson, N. V. Growth and Evolution of Perylene Thin Films on Cu(110) . *Chem. Mater* **15**, 4113–4117 (2003).
- [25] Koudia, M., Abel, M., Maurel, C., Blik, A., Catalin, D., Mossoyan, M., Mossoyan, J. C., and Porte, L. Influence of Chlorine Substitution on the Self-Assembly of Zinc Phtalocyanine . *J. Phys Chem. B* **110**, 10058–10062 (2006).
- [26] Nishiyama, F., Yokoyama, T., Kamikado, T., Yokoyama, S., and Mashiko, S. Layer-by-layer growth of porphyrin supramolecular thin films . *Appl. Phys. Lett.* **88**, 253113 (2006).
- [27] Shi, D. X., Ji, W., He, X. B., Lian, J. C., Gao, L., Cai, J. M., Lin, H., Du, S. X., Lin, F., Seidel, C., Chi, L. F., Hofer, W. A., Fuchs, H., and Gao, H. J. Role of Lateral Alkyl Chains in Modulation of Molecular Structures on Metal Surfaces . *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226101 (2006).
- [28] Yanagi, H., Ikuta, K., Mukai, H., and Shibutani, T. STM-Induces Flip-Flop Switching of Adsorbed Subphtalocyanine Molecular Arrays . *Nano. Lett.* **2**, 951–955 (2002).
- [29] Qiu, X. H., Nazin, G. V., and Ho, W. Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule . *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196806 (2004).
- [30] Gross, L., Rieder, K. H., Moresco, F., Stojkovic, S. M., Gourdon, A., and Joachim, C. Trapping and moving metal atoms with a six-leg molecule . *Nature Mater.* **4**, 892–895 (2005).
- [31] Lastapis, M., Martin, M., Riedel, D., Hellner, L., Comtet, G., and Dujardin, G. Picometer-Scale Electronic Control of Molecular Dynamics Inside a Single Molecule . *Science* **308**, 1000–1003 (2005).
- [32] Rapenne, G., Launay, J. P., and Joachim, C. Design and synthesis of mono-molecular machines . *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, S1797–S1808 (2006).
- [33] Ng, M. K., Lee, D. C., and Yu, L. Molecular Diodes Based on Conjugated Diblock Co-oligomers . *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11862–11863 (2002).
- [34] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap . *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178–180 (1982).
- [35] Oppenheimer, J. R. Three Notes on the Quantum Theory of Aperiodic Effects . *Phys. Rev.* **31**, 66–81 (1928).
- [36] Fowler, R. H. and Nordheim, L. Electron Emission in Intense Electric Fields . *Proc. Roy. Soc. (London) A* **119**, 173–181 (1928).
- [37] Gamov, G. Zur Quantentheorie des Atomkernes / On Quantum Theory of Atomic Nuclei . *Z. Phys* **21**, 204 (1928).
- [38] Josephson, B. D. Possible New Effects in Superconducting Tunnelling . *Phys. Lett.* **1**, 251–253 (1962).

- [39] Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film . *J. Appl. Phys.* **34**, 1793–1803 (1963).
- [40] Tersoff, J. and Hamann, D. R. Theory and Application of the Scanning Tunneling Microscope . *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998–2001 (1983).
- [41] Tersoff, J. and Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope . *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985).
- [42] Feenstra, R. M., Stroscio, J. A., and Fein, A. P. Tunneling spectroscopy of the Si(111)2×1 surface . *Surf. Sci.* **181**, 295–306 (1987).
- [43] Prietsch, M., Samsavar, A., and Ludeke, R. Structural and electronic properties of the Bi/GaP(110) interface . *Phys. Rev. B* **43**, 11850–11856 (1991).
- [44] Giessibl, F. J. and Binnig, G. True atomic resolution on KBr with a low temperature atomic force microscope in ultrahigh vacuum . *Ultramicroscopy* **42-44**, 281–286 (1992).
- [45] Binnig, G., Quate, C. F., and Gerber, C. Atomic Force Microscope . *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
- [46] Giessibl, F. J. Advances in atomic force microscopy . *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949–983 (2003).
- [47] Hembacher, S., Giessibl, F. J., and Mannhart, J. Force Microscopy with Light-Atom Probes . *Science* **305**, 380–382 (2004).
- [48] Senzier, J. *Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices par microscopie combinée AFM-STM à très basse température*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, (2007).
- [49] Giessibl, F. J. Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7×7) Surface by Atomic Force Microscopy . *Science* **267**, 68–71 (1995).
- [50] Ueyama, H., Ohta, M., Sugawara, Y., and Morita, S. Atomically Resolved InP(110) Surface Observed with noncontact Ultrahigh Vacuum Atomic Force Microscope . *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1086–L1088 (1995).
- [51] Barth, C. and Reichling, M. Imaging the atomic arrangements on the high-temperature reconstructed α -Al₂O₃(0001) surface . *Nature* **414**, 54–57 (2001).
- [52] Giessibl, F. J., Hembacher, S., Bielefeldt, H., and Mannhart, J. Subatomic Features on the Silicon (111)-(7×7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy . *Science* **289**, 422–425 (2000).
- [53] Tanaka, S., Suzuki, H., Kamikado, T., and Mashiko, S. Conformational study of porphyrin-based molecules using non-contact atomic force microscopy . *Nanotechnology* **15**, S87–S90 (2004).
- [54] Fukuma, T., Kobayashi, K., Yamada, H., and Matsushige, K. Noncontact atomic force microscopy study of copper-phthalocyanines : Submolecular-scale contrasts in topography and energy dissipation . *J. Appl. Phys.* **95**, 4742–4746 (2004).
- [55] Nony, L., Bennewitz, R., Pfeiffer, O., Gnecco, E., Baratoff, A., Meyer, E., Eguchi, T., Gourdon, A., and Joachim, C. Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact AFM . *Nanotechnology* **15**, S91–S96 (2004).
- [56] Burke, S. A., Mativetsky, J. M., Hoffmann, R., and Grütter, P. Nucleation and Submonolayer Growth of C₆₀ on KBr . *Phys. Rev. Lett.* **94**, 096102 (2005).
- [57] Kunstmann, T., Schlarb, A., Fendrich, M., Wagner, T., and Möller, R. Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001) . *Phys. Rev. B* **71**, 121403 (2005).

-
- [58] Mativetsky, J. M., Burke, S. A., Fostner, S., and Grütter, P. Templated Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride molecules on nanostructured insulator . *Nanotechnology* **18**, 105303 (2007).
- [59] Horio, Y. and Hashimoto, Y. Observation of Vicinal Si(111)7×7 Surface by Energy-Filtered Reflection High-Energy Electron Diffraction . *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L808–L810 (1997).
- [60] Lin, J. L., Petrovykh, D. Y., Viernow, J., Men, F. K., Seo, D. J., and Himpsel, F. J. Formation of regular step arrays on Si(111)7×7 . *J. Appl. Phys.* **84**, 255–260 (1998).
- [61] Herz, M., Giessibl, F. J., and Mannhart, J. Probing the shape of atoms in real space . *Phys. Rev. B* **68**, 045301 (2003).
- [62] Urazhdin, S., Tessmer, S. H., and Ashoori, R. C. A simple low-dissipation amplifier for cryogenic scanning tunneling microscopy . *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 310–312 (2002).
- [63] Libioulle, L., Radenovic, A., Bystrenova, E., and Dietler, G. Low noise current-to-voltage converter and vibration damping system for a low-temperature ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope . *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1016–1021 (2003).
- [64] Carlà, M., Lanzi, L., and Pallecchi, E. Development of an ultralow current amplifier for scanning tunneling microscopy . *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 497–501 (2004).
- [65] Wang, D. W., Tian, F., and Lu, J. G. Characterization of self-assembled alkanethiol monolayers using a low-current scanning tunneling microscope . *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 60–64 (2001).
- [66] Kulawik, M., Nowicki, M., Thielsch, G., Cramer, L., Rust, H. P., Freund, H. J., Pearl, T. P., and Weiss, P. S. A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tip attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors . *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1027–1030 (2003).

Chapitre 2

Monocouches auto-assemblées des monomères B4OTF et B5OTF

Les deux molécules étudiées dans ce chapitre, 2,7-Bis(4-octylthien-2-yl)-fluoren-9-one (B4OTF) et 2,7-Bis(5-octylthien-2-yl)-fluoren-9-one (B5OTF), sont représentées en figure 2.1. Leur coeur π -conjugué est constitué d'une fluorénone (bleu) et de deux cycles thiophènes (rouge) sur lesquels ont été greffées des chaînes octyles. L'unique différence entre elles se situe au niveau du point d'ancrage de ces groupements latéraux : sur le carbone 4 des cycles thiophènes pour B4OTF et sur le carbone 5 pour B5OTF.

Ces deux molécules ont été synthétisées au laboratoire. Elle sont, en réalité, les monomères de polymères semiconducteurs [1], destinés aux applications photovoltaïques. L'utilisation de la fluorénone dans ce cadre, si elle reste originale, est tout à fait compréhensible. En effet, les polyfluorènes, dont la structure est très proche des polymères à base de fluorénone, sont des matériaux fréquemment employés dans des dispositifs optoélectroniques tels que les OLEDs [2, 3] ou les cellules photovoltaïques [4]. Par rapport à ces composés, la fluorénone présente l'avantage d'être plus stable à l'oxydation, ce qui conférerait donc une durée de vie plus élevée à ces dispositifs.

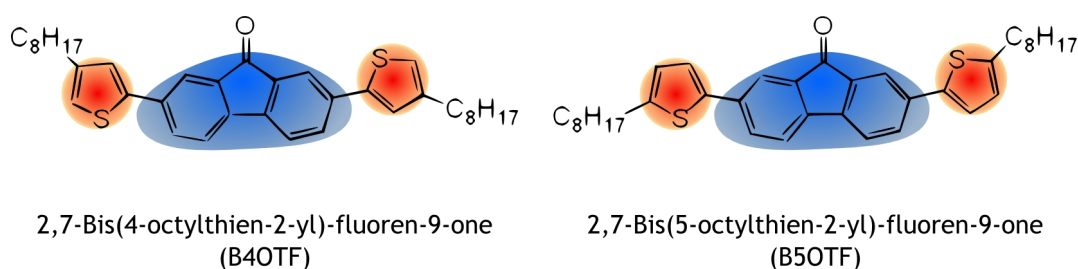


FIG. 2.1 Structure moléculaire des composés B4OTF et B5OTF. La fluorénone est mise en évidence en bleu tandis que les cycles thiophènes apparaissent en rouge. Pour simplifier, les molécules ont été représentées ici comme planes. Ce n'est cependant pas forcément la conformation qu'elles adoptent en réalité.

Des molécules à base de thiophènes et de fluorénones, très proches de celles étudiées ici, ont aussi été testées, dans des transistors organiques à effet de champ [5]. Bien que les performances des transistors réalisés restent faibles, des propriétés de cristallisation ont pu être

démontrées, laissant présager de capacités structurales similaires pour nos molécules. Outre leurs applications potentielles, il peut en effet être intéressant d'étudier de manière plus fondamentale leurs propriétés organisationnelles, et notamment l'influence de la position des chaînes octyles sur celles-ci. Des études (DSC,XRD,POM) ont déjà été menées sur des échantillons massifs, montrant l'existence de plusieurs phases ordonnées, dont notamment une phase cristalline liquide pour les deux composés. Une cristallisation a aussi été observée à l'état solide, qui semble faire ressortir des différences entre les deux matériaux : contrairement à B4OTF, B5OTF possède non pas une, mais deux phases cristallines. Néanmoins seul le premier composé donne une structure suffisamment régulière pour être obtenue sous forme monocristalline.

Le chapitre qui vient poursuit ces études en investiguant, par la microscopie à effet tunnel, le comportement 2D de ces molécules. Nous montrerons, dans un premier temps, que celles-ci forment toutes deux des cristaux 2D très ordonnés, en raison de leur épitaxie sur le substrat. Puis, dans une seconde étape, nous tenterons de déterminer l'agencement exact de B4OTF et B5OTF au sein du pavage moléculaire et de comprendre, grâce à des modélisations, par quelles interactions il est contrôlé. Ces méthodes nous permettront de discuter en détail l'influence de la position des chaînes octyles sur l'auto-assemblage.

2.1 Cristaux 2D : étude structurale et orientations

Les molécules de B4OTF et B5OTF ont été déposées sur la surface de graphite comme décrit au chapitre 1. Les images STM de la figure 2.2 montrent que les molécules s'auto-assemblent pour former des cristaux 2D très réguliers. Les solutions utilisées, de concentration $c = 10^{-4}$ M, donnent un taux de couverture correspondant environ à une monocouche, ce qui explique que la surface du graphite soit rarement observée. La formation de monocouches plutôt que de structures 3D indique une forte affinité des molécules pour le substrat.

Les zones observées sur les images (a) et (b) de la figure 2.2 présentent deux réseaux de lignes que nous désignerons comme lignes A ou lignes B, ces dernières étant les plus intenses. On a ici une structure monocristalline dont les paramètres de maille ont été déterminés à partir des transformées de Fourier (Figure 2.2(c),(d)). On obtient des valeurs identiques pour B4OTF et B5OTF à l'exception de l'angle formé par les vecteurs du réseau. L'écart entre les deux valeurs reste cependant faible et il n'apparaît donc pas de différence fondamentale dans l'organisation des deux molécules pour le moment.

À plus grande échelle, on observe un pavage de domaines monocristallins, orientés à 120° les uns des autres, comme illustré par la figure 2.3(a) pour B4OTF et 2.3(b) pour B5OTF. Il est connu que les chaînes alcanes s'orientent suivant les directions principales du graphite [6], et permettent ainsi de contrôler l'auto-assemblage de molécules plus complexes lorsqu'elles y sont greffées [7–9]. Dans notre cas l'épitaxie des chaînes octyles sur HOPG, se traduit par le report de la symétrie 3 du substrat sur l'orientation des domaines.

Un monodomaine peut s'étendre sur plusieurs centaines de nanomètres. Il présente, de plus, un arrangement très régulier : peu de lacunes ont été observées et les défauts linéaires restent rares. Les joints de grains constituent les principaux défauts de la monocouche. Des

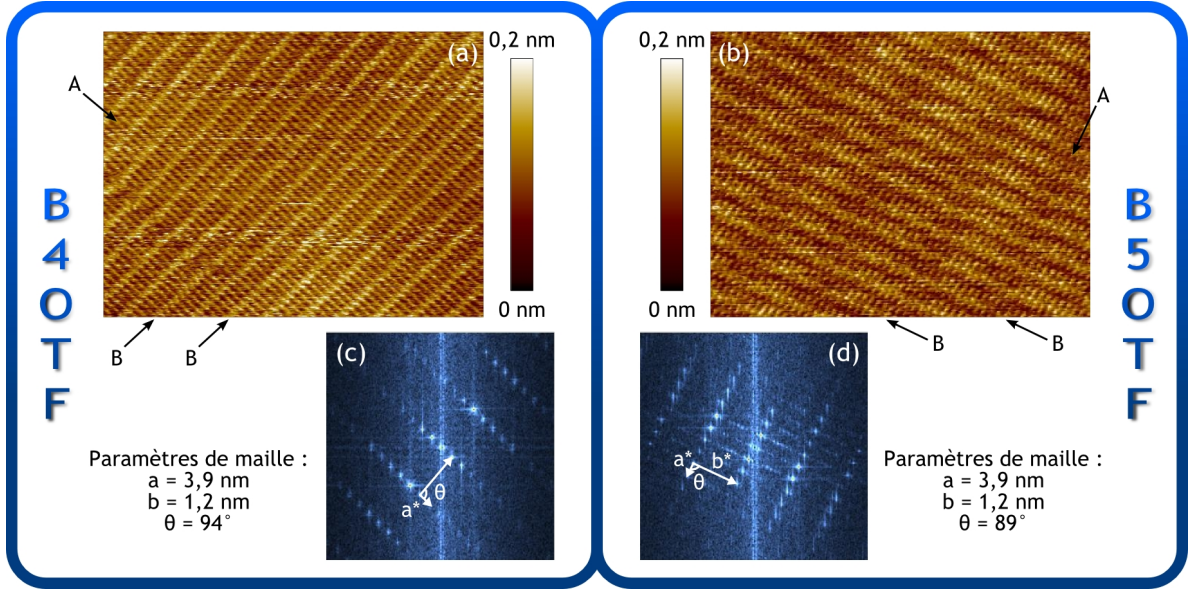


FIG. 2.2 *Structure cristallographique des monocouches de B4OTF et B5OTF.* (a),(b). Domaines monocristallins B4OTF et B5OTF. Les deux images sont de mêmes dimensions (47×63 nm), (b) ayant une résolution légèrement inférieure, (0.13 nm/pixel contre 0.2 nm/pixel pour (a)) et ont pour point de consigne (a) $I_t = 60$ pA, $V_g = 0,9$ V et (b) $I_t = 10$ pA, $V_g = 1,2$ V. (c),(d). Transformées de Fourier des images (a) et (b). Des mailles élémentaires du réseau sont figurées par les vecteurs a et b .

exemples en sont donnés par les images (c), (d) et (e) de la figure 2.3, parmi lesquels on peut distinguer deux types de joints de grains. Un premier, que nous nommerons type I, est représenté par l'image (c). Il s'agit d'une interface entre deux domaines formant un angle de 120° . Les lignes B de chaque domaine ne sont pas jointives à l'interface et celle-ci ne présente aucune symétrie particulière. À l'inverse les joints de grains de type II tels que celui de l'image (d) présentent une forte symétrie. Les domaines de part et d'autre de l'interface semblent être images miroir l'un de l'autre, ce qui évoque des domaines chiraux. Ce premier soupçon de chiralité de la monocouche, va être confirmé par l'étude du joint de grain (e) de la figure 2.3. Sur cette image, 4 domaines d'orientations différentes sont observés. La symétrie du graphite autorisant seulement 3 orientations, des questions se posent quant à l'origine de la quatrième. Nous proposons ici une interprétation se basant sur les valeurs des angles caractéristiques de cette interface (Tableau 2.1). θ_3 et θ_4 sont proches des 120° qui séparent deux directions équivalentes du graphite. Si l'on se place de part et d'autre de l'interface verticale, on observe donc simplement la symétrie habituelle. Les angles θ_5 et θ_6 en revanche ne vérifient pas cette symétrie. Le substrat étant polycristallin, cela pourrait s'expliquer par l'adsorption des molécules de gauche et de droite sur deux domaines de graphite différents, légèrement désaxés. Cependant il est très peu probable d'obtenir un tel degré de symétrie avec ce genre d'interface. L'interface verticale constituant de plus une bissectrice pour les angles θ_5 et θ_6 , elle sera plutôt interprétée comme un miroir opposant des domaines chiraux. En résumé on a donc à gauche deux domaines orientés à 120° , et leur image miroir à droite.

Les joints de grains discutés ici ne concernent que B4OTF. Sur les monocouches de B5OTF, seules des interfaces de type I ont pu être observées. Néanmoins le volume de données obtenu

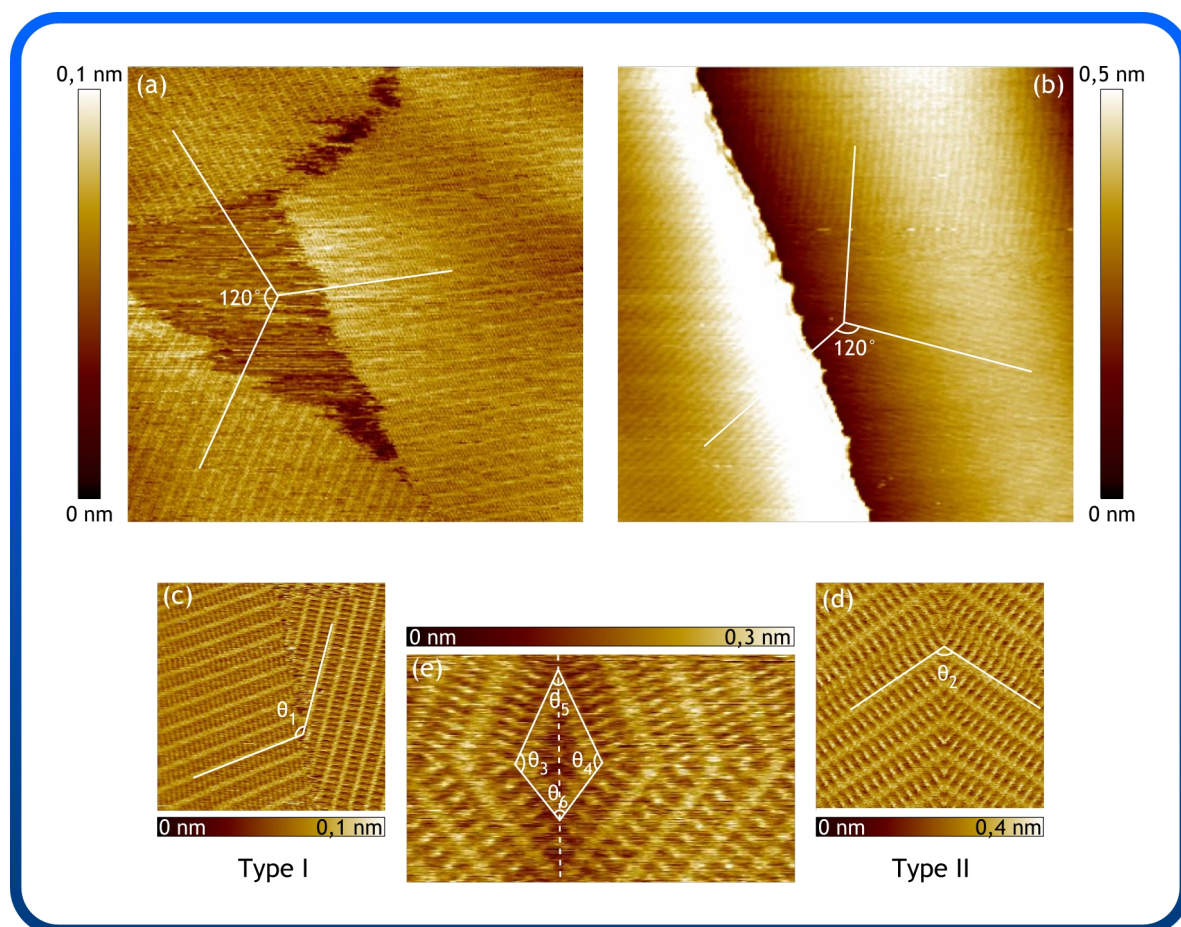


FIG. 2.3 *Symétries des monocouches de B4OTF et B5OTF.* (a) Image d'une monocouche de B4OTF (147×147 nm, 300×300 pixels, $I_t = 4$ pA, $V_g = 0,7$ V) présentant trois monodomaines orientés à 120° les uns des autres. (b) Image STM d'une monocouche de B5OTF (220×220 nm, 220×220 pixels, $I_t = 1,8$ pA, $V_g = 1$ V). On retrouve un angle de 120° entre les deux domaines du bas de l'image. L'écart à 120° de l'orientation du domaine du haut est probablement dû à un effet de dérive thermique. (c), (d), (e) représentent des interfaces entre domaines de B4OTF. On distingue deux types d'interfaces différentes (c, d) qui sont toutes deux présentes sur (e).

$\theta_1 = 126,9^\circ$	$\theta_3 = 117,9^\circ$ $\theta_4 = 117,7^\circ$ $\theta_5 = 51,3^\circ$ $\theta_6 = 76,3^\circ$	$\theta_2 = 114,7^\circ$
--------------------------	--	--------------------------

TAB. 2.1 *Valeurs des angles de la figure 2.3.*

n'est pas aussi conséquent que dans le cas de B4OTF et l'on ne peut donc pas exclure la possibilité d'un couche chirale. Afin de statuer sur ce point mais aussi de déterminer l'origine de cette chiralité, nous allons à présent nous intéresser de manière plus approfondie à l'organisation des molécules sur la surface.

2.2 B4OTF : Étude d'une maille élémentaire

Une image STM haute résolution d'un film de B4OTF est montrée en figure 2.4(a). On y distingue des bâtonnets légèrement incurvés, dont la longueur, 1,4 nm, correspond à peu près à la dimension du cœur aromatique de nos molécules. Le contraste non homogène sur un bâtonnet peut être attribué à des détails submoléculaires : la partie centrale, allongée et peu intense, figurerait la fluorénone tandis que les extrémités, plus brillantes, correspondraient aux cycles thiophènes sur lesquels une plus forte densité électronique est attendue. Les chaînes octyles quant à elles n'ont jamais pu être imagées clairement.

Au premier abord, la structure observée sur cette image peut paraître très différente de celle étudiée jusque-là. Pourtant, en la comparant avec les images des figures 2.2 et 2.3, on relie facilement les rangées de molécules aux lignes A. Les doublets de thiophènes les plus intenses forment quant à eux les lignes B.

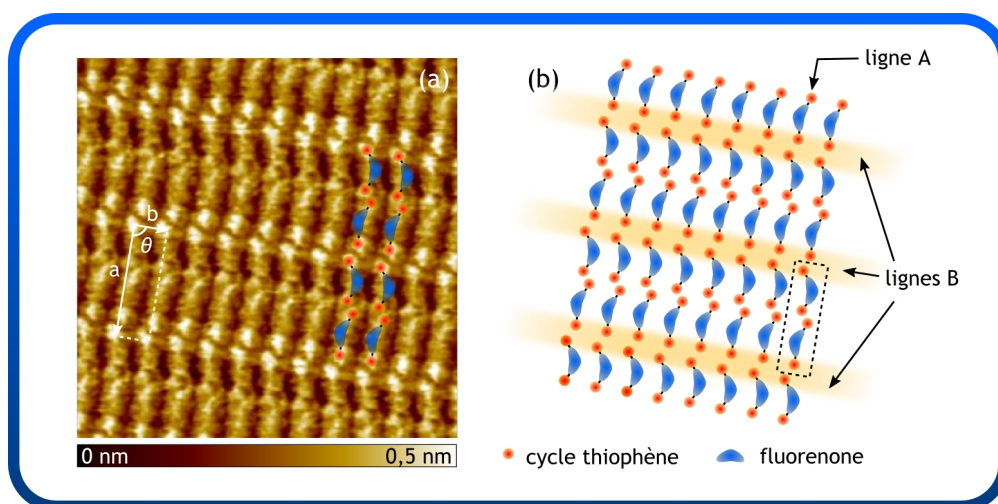


FIG. 2.4 *Mise évidence de la maille élémentaire du réseau de B4OTF. (a) Image d'une monocouche de B4OTF (15×15 nm, 300×300 pixels) acquise avec $I_t = 10$ pA et $V_g = 1$ V. Les vecteurs de la maille élémentaire ont été représentés en blanc, ainsi que l'agencement supposé des molécules dans le réseau. (b) Dessin du pavage moléculaire qui a été proposé à partir des images STM. Une maille élémentaire est délimitée par les pointillés noirs.*

Suivant les suppositions énoncées plus haut, nous proposons en figure 2.4(b), un premier modèle d'agencement. Il met en évidence une structure lamellaire, délimitée par les lignes B que nous avons représentées en orange pâle sur le schéma. Au sein d'une lamelle, on observe deux orientations opposées pour les molécules. Celles-ci s'empilent de manière sélective en deux colonnes, chacune d'entre elles correspondant à une orientation donnée.

Si l'on se restreint maintenant à l'étude d'une ligne A de notre lamelle, on voit apparaître une maille élémentaire (signalée par des pointillés noirs sur le modèle), composée de deux

molécules côte-à-côte, et tête-bêche. Il est intéressant de noter que les 4 cycles thiophènes de la maille apparaissent avec des contrastes différents : les thiophènes extérieurs sont très brillants alors que ceux de l'intérieur sont beaucoup moins intenses. De telles variations peuvent avoir deux origines :

- une origine géométrique, si un cycle thiophène de la molécule est légèrement surélevé par rapport au second.
- une origine électronique, si les positionnements des cycles thiophènes par rapport au réseau du graphite ne sont pas tout à fait équivalents. Ceci peut, en effet, donner lieu à des recouvrements d'orbitales moléculaires différents, et donc à une variation de la densité électronique, qui se répercuterait sur les images STM.

Il n'est *a priori* pas possible de trancher entre ces deux hypothèses sans connaître la conformation exacte des molécules et leur positionnement sur le graphite. Ces questions se révélant difficiles à élucider sur la base seule des images, nous avons eu recours aux modélisations.

2.2.1 Analyse conformationnelle

Une collaboration a été développée avec l'équipe du Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux de l'Université de Mons-Hainaut, afin de déterminer la conformation de nos molécules sur la surface. Ce paragraphe présente une synthèse des résultats obtenus par Mathieu Linares, David Beljonne et Roberto Lazzaroni, dont le détail est donné en Annexe A.

Des calculs de Fonctionnelle de la Densité, ou Density Functional Theory (DFT), utilisant une fonctionnelle hybride (B3LYP) et une base Pople Gaussienne (6-31+G(d)), ont d'abord été menés pour rechercher les conformations stables de la molécule dans le vide. Pour cela, seul le coeur de la molécule, c'est-à-dire la fluorénone et les cycles thiophènes, ont été pris en compte, les chaînes alkyles ayant peu d'influence.

La courbe de la figure 2.5(a) représente l'énergie potentielle en fonction de l'angle formé par les plans de la fluorénone et d'un cycle thiophène. Pour plus de simplicité, seul un cycle thiophène et une partie de la fluorénone ont été considérés dans les calculs. Les minima d'énergie sont atteints autour $-20^\circ/20^\circ$ et $160^\circ/200^\circ$ qui correspondent tous quatre à des conformations légèrement inclinées. La barrière énergétique entre deux conformations symétriques (-20° et 20° ou 160° et 200°) est cependant très faible, et la molécule commute probablement de l'une à l'autre de manière très rapide. À l'échelle de temps des mesures STM, on observe donc une position moyenne qui correspond à la conformation plane. Cette dernière est de plus favorisée lors de l'adsorption, du fait des interactions de π -stacking entre les molécules et la surface.

L'existence de deux positions stables, à 0° et à 180° , pour un cycle thiophène laisse envisager trois conformations possibles pour l'ensemble de la molécule (Figure 2.5(b)) :

- les deux thiophènes ont un angle nul par rapport à la fluorénone. Les soufre pointent alors en direction de l'oxygène et on a un conformère *syn-syn* ;
- les deux thiophènes sont à 180° de la fluorénone. Les soufre sont à l'opposé de l'oxygène et on a un conformère *anti-anti* ;
- un thiophène est à angle nul et le second à 180° . Les soufre sont alors répartis de part et d'autre de la fluorénone et on a un conformère *syn-anti*.

Les orbitales HOMO et LUMO ont été calculées pour chaque conformère (pour une repré-

sensation voir l'Annexe A). La délocalisation électronique est bien différente entre HOMO et LUMO. Cependant, pour un type d'orbitale donné, elle ne présente que peu de variations d'un conformère à l'autre. Une identification des conformations de la molécule par STM requerrait donc une résolution extrêmement fine et rarement atteinte, ce qui confirme la nécessité des modélisations.

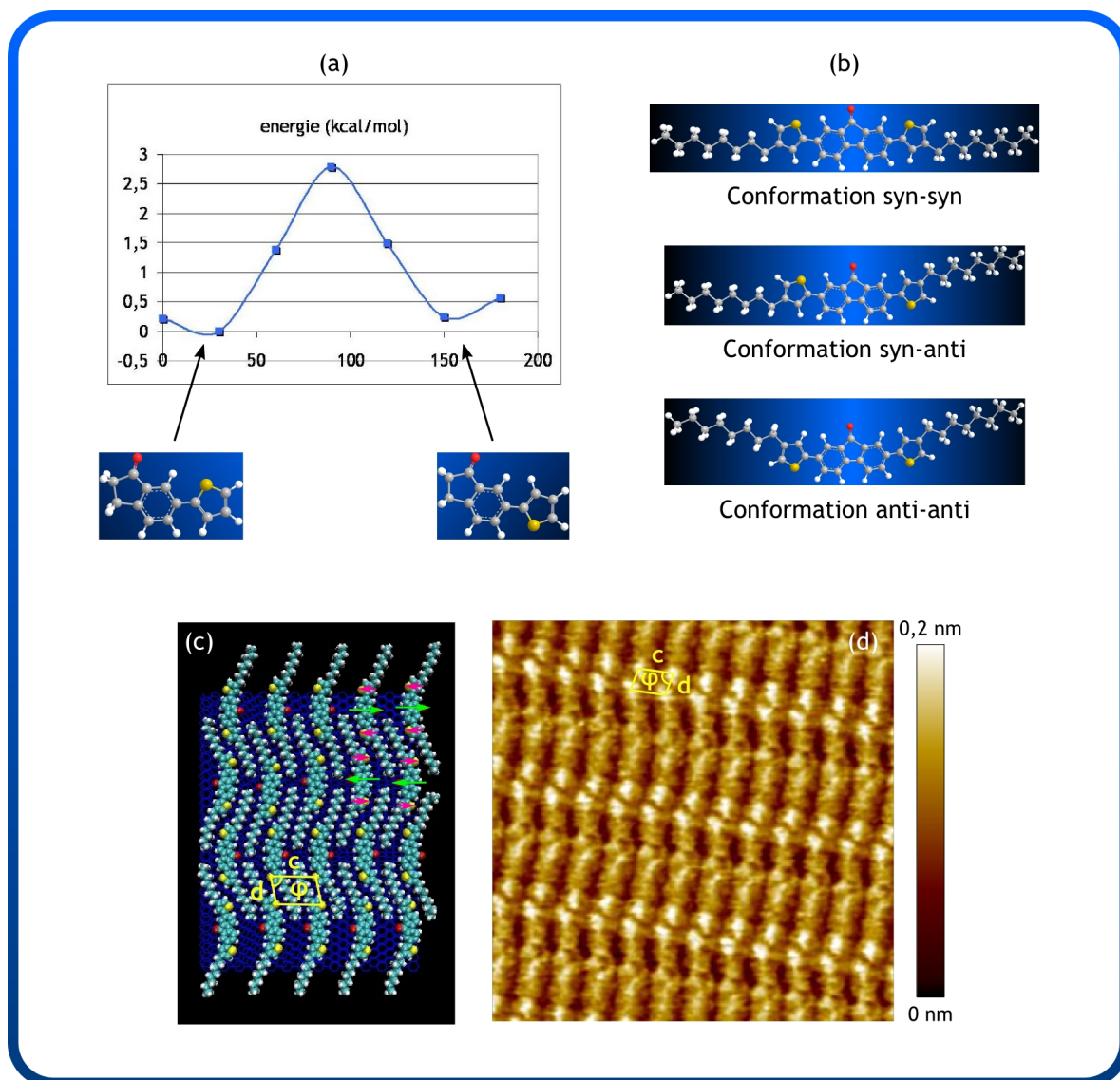


FIG. 2.5 *Modélisation de l'auto-assemblage de B4OTF sur HOPG.* (a) Évolution de l'énergie potentielle en fonction de la rotation d'un cycle thiophène autour de la fluorénone. (b) Conformations possibles de la molécule, déduites de la courbe (a). (c) Représentation de l'assemblage anti-anti, qui, d'après les modélisations, est la conformation la plus stable sur la surface. Les moments dipolaires portés par les molécules ont été représentés ainsi qu'un sous-réseau de soufres. (d) Image STM haute résolution de la monocouche de B4OTF. Les paramètres d'acquisition sont $I_t = 10$ pA, $V_g = 1$ V.

Les énergies des conformères isolés étant très proches les unes des autres, on ne peut pas

être discriminant quant à la forme la plus stable. Il faut donc considérer l'énergie associée à l'assemblage des molécules pour déterminer la conformation adoptée sur la surface. Pour cela un pavage de molécules, inspiré du modèle de la figure 2.4(b), est construit pour chaque conformère. Des simulations de dynamique moléculaire sont ensuite effectuées sur l'ensemble {molécules+substrat}, durant lesquelles l'évolution des paramètres de maille ainsi que l'énergie totale du système sont monitorées.

Les calculs montrent que la déformation des molécules et leur énergie d'interaction avec le substrat sont identiques pour les trois conformères. La variation d'énergie d'un assemblage à l'autre s'exprime donc sur deux composantes :

- une énergie de Van der Waals, qui correspond majoritairement aux interactions entre les chaînes alkyles des molécules ;
- les interactions dipolaires. Les cycles thiophènes portent un moment dipolaire de 0,62 D chacun contre 3,62 D pour la liaison C=O de la fluorénone. Selon l'orientation des cycles thiophènes par rapport à la fluorénone, ces moment dipolaires vont avoir tendance à s'ajouter ou à se soustraire. Les moments résultants ont été calculés pour chaque conformère. On obtient 4,26 D, 3,25 D et 2,21 D, pour des molécules *syn-syn*, *syn-anti* et *anti-anti* respectivement. Les interactions entre moments dipolaires portés par des molécules voisines peuvent avoir une influence considérable sur l'auto-assemblage.

Les énergies d'adsorption des molécules, déterminées en soustrayant l'énergie de l'assemblage seul à celle de l'assemblage sur le graphite, sont rassemblées dans le tableau 2.2. On trouve une énergie minimale pour des molécules de conformation *anti-anti* (Figure 2.5(c)). Cette configuration correspond à la fois à une stabilisation maximale par les interactions de Van der Waals et à un minimum de l'énergie d'interaction dipolaire. Si le cas de l'énergie de Van der Waals est relativement clair (la surface d'interaction entre chaînes octyles est maximale), celui de l'interaction dipolaire mérite d'être détaillé.

	syn-syn	syn-anti	anti-anti
E_{VDW} (kcal/mol)	$-785,2 \pm 5,2$	$-795,0 \pm 4,$	$-803,5 \pm 3,7$
E_{dip} (kcal/mol)	$8,9 \pm 1,3$	$0,8 \pm 0,1$	$-4,5 \pm 0,0$
E_a (kcal/mol)	$-1302,2 \pm 4,6$	$-1304,0 \pm 4,0$	$-1310,2 \pm 2,5$

TAB. 2.2 *Énergies du système {molécules+substrat} en fonction du conformère de B4OTF.*

Les interactions dipolaires principales apparaissent pour des moments voisins et nous n'avons donc pas tenu compte des interactions de fluorénone à fluorénone, celles-ci n'étant pas directement voisines. Restent alors deux types d'interactions :

- les interactions entre fluorénones et thiophènes d'une même molécule.
- les interactions entre cycles thiophènes voisins. Pour discuter de ces dernières nous avons défini des sous-réseaux de thiophènes dessinés en jaunes sur la figure 2.5(c) et dont les dimensions sont données par le tableau 2.4.

Nous avons vu plus haut que le moment dipolaire de B4OTF, qui correspond aux premières interactions citées, est minimal dans le cas d'une conformation anti-anti. De plus la disposi-

tion des atomes dans l'arrangement *anti-anti*, favorise l'annihilation des moments dipolaires opposés dans les sous-réseaux de soufre. L'angle φ de $77,5^\circ$ obtenu, est en effet relativement proche des 90° pour lesquels les interactions dipolaires sont minimales. Dans les assemblages correspondants aux deux autres conformères, les angles φ sont plus éloignés de 90° , ce qui les rend une fois de plus moins stables.

	Théoriques	Expérimentaux
a(nm)	$3,75 \pm 0,04$	$3,88 \pm 0,26$
b(nm)	$1,2 \pm 0,04$	$1,19 \pm 0,07$
$\theta(^\circ)$	$91,3 \pm 3,4$	$93,5 \pm 5,9$

TAB. 2.3 Paramètres de maille théoriques et expérimentaux du cristal 2D de B4OTF.

Mise en rapport avec les images STM, cette structure semble tout à fait cohérente. Les paramètres de maille obtenus en simulation affichent un accord remarquable avec les valeurs expérimentales (Tableau 2.3), de même que les distances thiophène-thiophène (Tableau 2.4).

	Théoriques	Expérimentaux
c(nm)	$1,20 \pm 0,05$	$1,19 \pm 0,07$
d(nm)	$0,53 \pm 0,07$	$0,64 \pm 0,15$
$\varphi(^\circ)$	$77,5 \pm 5,5$	$73,4 \pm 5,2$

TAB. 2.4 Dimensions théoriques et expérimentales des sous-réseaux de soufre pour B4OTF.

La validation du modèle n'est pas le seul intérêt d'une confrontation avec les images expérimentales. Celle-ci nous permet aussi d'améliorer notre compréhension des images, et notamment de conclure que les chaînes alkyles occupent très probablement les espaces qui semblent vides au STM. La différence d'intensité avec laquelle apparaissent les deux cycles thiophènes d'une même molécule, va elle aussi pouvoir être expliquée grâce au modèle. Nous avons en effet établi que les molécules étaient planes du point de vue du STM, ce qui écarte l'hypothèse d'un contraste d'origine géométrique. Peut-on alors comprendre l'origine du contraste électronique ?

Nous avons vu au paragraphe précédent que l'orientation des molécules était guidée par leurs chaînes octyles qui s'alignent sur les directions principales du graphite, à 120° les unes des autres. Or l'angle formé par les deux chaînes alkyles du conformère *anti-anti* est de 128° . Si l'une des chaînes suit une direction principale du graphite, la molécule doit se déformer pour que la seconde puisse de faire de même. L'énergie nécessaire à la déformation de la molécule étant supérieure au gain apporté par l'épitaxie sur le graphite, seulement une chaîne sur deux suivra une direction cristallographique du substrat, comme l'illustre la figure 2.6(d). Les deux thiophènes, qui se trouvent dans le prolongement des groupements latéraux, n'auront donc pas une position équivalente sur celui-ci, ce qui pourrait expliquer la différence de contraste. Des effets similaires ont déjà observés sur des molécules cristal liquides «bananes» [10]. La variation d'intensité était localisée dans ce cas sur les chaînes alkyles, mais elle a été attribuée là aussi à une orientation différente par rapport au réseau du graphite.

2.2.2 Chiralité

À présent qu'un modèle de structure a pu être établi pour le cristal de B4OTF, nous allons pouvoir nous pencher sur l'origine de sa chiralité. La chiralité 2D a fait l'objet de nombreuses investigations depuis la fin des années 90. S'il semble logique qu'une molécule chirale transmette ce caractère à sa monocouche, une chiralité induite par l'adsorption sur la surface peut aussi apparaître pour des molécules achirales. On distingue alors trois phénomènes principaux :

- les molécules déposées sont prochirales [11, 12] ; c'est le cas par exemple de dérivés de l'anthracène [11] qui, selon qu'ils s'adsorbent sur une face ou l'autre, donnent naissance à deux stéréoisomères ;
- les molécules forment une maille ou un motif chiral sur la surface [10, 13, 14] ;
- les molécules sont orientées suivant une direction qui n'est pas un axe de symétrie du substrat. L'angle qu'elles forment avec un des axes du substrat peut alors être négatif ou positif ce qui correspondra à des domaines de chiralité différente.

Nous avons vu que la molécule de B4OTF adoptait une configuration *anti-anti* sur la surface. Ce conformère n'est pas chiral et ne suffit donc pas à expliquer l'existence de domaines miroirs. Il n'est pas non plus prochiral : l'adsorption sur une face ou l'autre aboutit strictement à la même conformation puisque la molécule est symétrique. Il nous faut donc considérer la manière dont s'assemblent ces molécules.

Le motif cristallographique a été isolé sur la figure 2.6(a). Son image miroir, formée à droite s'insère par une simple translation dans le réseau cristallin, ce qui montre que l'assemblage n'est pas chiral.

Cependant ce motif n'est pas tout à fait représentatif des images STM. En effet, celles-ci affichent une variation de contraste sur les cycles thiophènes dont nous n'avons pas tenu compte ici. Le même raisonnement a donc été reproduit sur la figure 2.6(b), avec un motif intégrant la différence de contraste entre les cycles thiophènes extérieurs et intérieurs. Il devient alors impossible de replacer l'image miroir du motif dans l'empilement, en respectant à la fois la géométrie de celui-ci, et la variation périodique d'intensité sur les cycles thiophènes. On a donc bel et bien une monocouche chirale.

Cette chiralité est illustrée par la figure 2.6(c). L'image STM au centre correspond à un zoom dans la figure 2.3(d) et montre un joint de grain de type miroir. Un examen plus approfondi des doublets de cycles thiophènes qui composent les lignes B, permet d'identifier deux configurations. Considérons dans un premier temps, le domaine de gauche. Pour plus de facilité, celui-ci a été ramené à l'horizontale sur le schéma qui jouxte l'image. Quelle que soit la ligne considérée, le premier thiophène du doublet est toujours plus bas que le second. À l'inverse dans le domaine de droite, c'est le second cycle thiophène qui est le plus bas. La seule opération de symétrie permettant de superposer les deux domaines est un miroir et ceux-ci sont donc énantiomères. L'observation des doublets, que nous qualifierons de «montants» dans le premier cas et de «descendants» dans le second, permet d'identifier la chiralité du domaine.

La différence de contraste entre les cycles thiophènes de la molécule exprime donc la chiralité de la monocouche. Elle n'explique cependant pas quels sont exactement les mécanismes mis en jeu. Dans les causes possibles énoncées plus haut, les deux premières ont déjà pu être

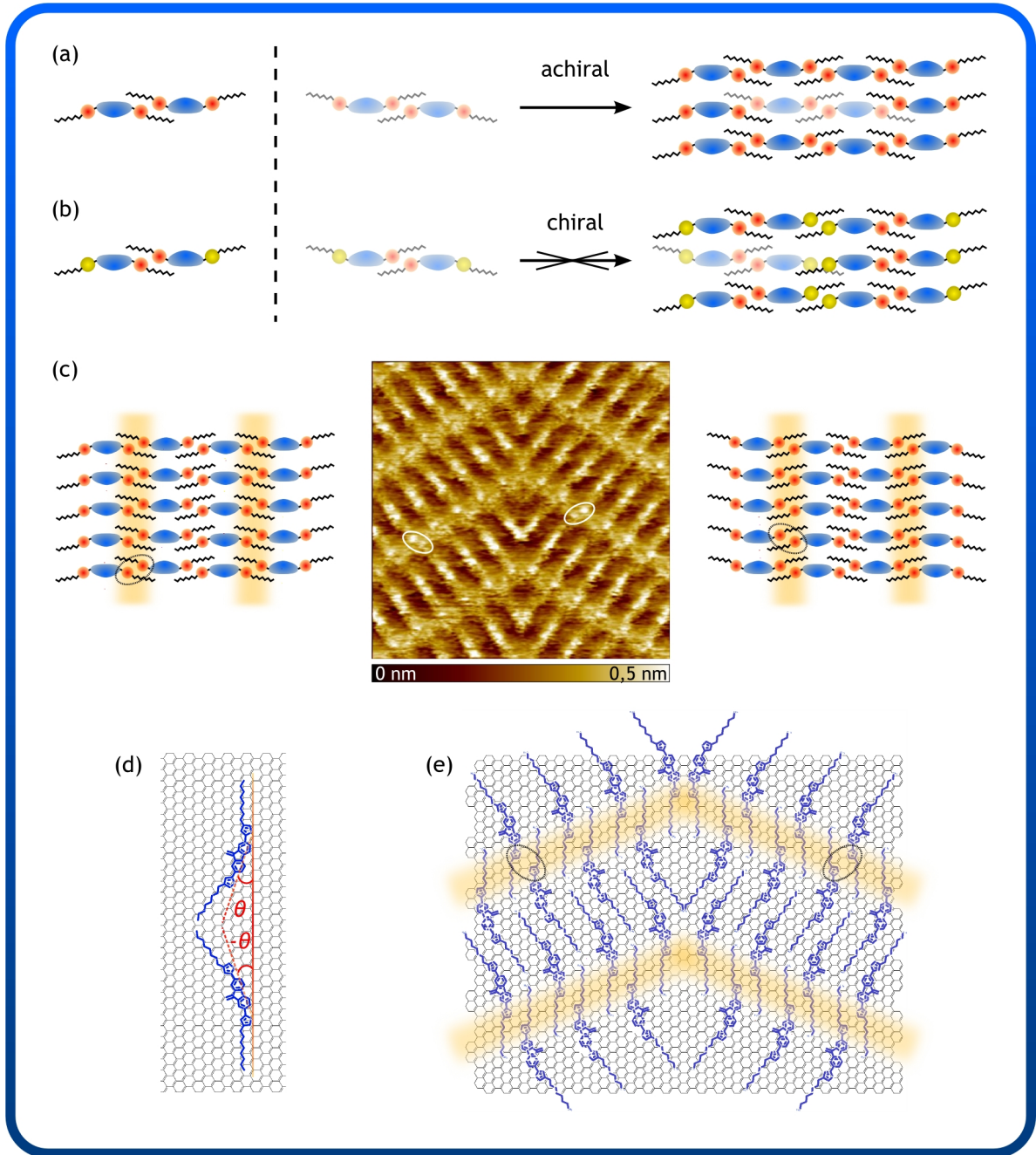


FIG. 2.6 Chiralité du cristal de B4OTF sur HOPG. (a) Maille élémentaire du cristal de B4OTF à gauche et son image miroir à droite. On voit qu'il est possible d'insérer l'image miroir du motif cristallographique dans le réseau par une simple translation. (b) Maille élémentaire du cristal de B4OTF tenant compte de la variation de contraste sur les cycles thiophènes. L'image miroir est donnée, cette fois encore, à droite. Il n'est plus possible d'insérer le motif dans le réseau, tout en respectant le contraste des cycles thiophènes. (c) Image STM d'un joint de grain miroir (14×14 nm, 700×700 pixels, $I_t = 31$ pA et $V_g = 0,9$ V). Les domaines de part et d'autre du joint de grain sont énantiomères. Les schémas, à gauche et à droite de l'image, représentent chacun un énantiomère, et mettent en évidence l'orientation du doublet de cycles thiophènes dans les lignes B. (d) Représentation des deux orientations possibles de la molécule sur le substrat, en fonction de la chaîne adsorbée. (e) Schématisation du joint de grain de l'image (c). Dans le domaine de gauche, seules les chaînes gauches sont en épitaxie, tandis que l'inverse se produit à droite, donnant naissance à des domaines miroirs.

écartées. Reste donc la troisième.

L'orientation des molécules sur le graphite est dirigée par l'épitaxie des groupements octyles. La figure 2.6(d) montre l'angle θ entre une direction principale du graphite et le cœur aromatique de la molécule. On obtient ici $\theta \approx 20^\circ$. Du fait de la géométrie de la molécule, seulement une chaîne sur deux est en épitaxie. Selon qu'il s'agit de la gauche ou de la droite, θ prendra une valeur positive ou négative, ce qui induit une chiralité (figure 2.6(e)). Elle apparaît sur les images STM, grâce à la différence de contraste entre les cycles thiophènes, qui, nous l'avons vu, a la même origine.

Si ce phénomène est fréquemment observé pour des monocouches de molécules chirales [15, 16], il a été peu étudié dans le cas de molécules achirales. Son existence est uniquement due à la géométrie de nos molécules, qui ne permet pas l'épitaxie des deux groupements latéraux. À partir de cette observation, il est possible de prédire un comportement identique pour toute molécule achirale dont l'adsorption sur le graphite est dirigée par des chaînes alkyles, et ayant une symétrie incompatible avec celle du substrat.

2.3 B5OTF : Influence des chaînes alkyles

Dans la détermination de la structure cristalline de la monocouche de B4OTF au paragraphe précédent, le rôle prépondérant joué par les chaînes alkyles sur l'auto-assemblage a pu être mis en avant à plusieurs occasions. Ce sont en effet elles qui dirigent l'orientation des molécules sur la surface, et nous avons vu que cela pouvait avoir des conséquences sur le contraste électronique des images STM. Elles sont de plus responsables de la formation de domaines chiraux.

Dans les travaux sur des monocouches organiques auto-assemblées, il est fréquent qu'une molécule soit étudiée avec différents substituants, afin d'observer l'influence de chacun. Une variation assez simple consiste à utiliser des chaînes alkyles de différentes longueurs ce qui peut avoir des effets plus ou moins marqués. Dans le cas de structures lamellaires, par exemple, les chaînes remplissent la fonction d'espaces, et l'augmentation du nombre de carbones entraîne un accroissement de la distance interlamellaire [9, 17]. Des transformations beaucoup plus importantes ont aussi été observées, comme le réagencement des molécules sur la surface [17, 18], l'apparition d'une chiralité [19] ou encore la ségrégation en domaines de molécules énantiomères [11].

L'influence de la position de chaînes alkyles de même longueur, quant à elle, a fait l'objet de moins d'études [20]. Les molécules B4OTF et B5OTF constituent un modèle pour de telles investigations et nous allons donc tenter de dégager les conséquences qu'ont sur l'auto-assemblage, les points d'ancrage différents pour les queues octyles.

A priori, il semblerait que les agencements des deux molécules sur la surface soient assez similaires puisque les paramètres de mailles obtenus sont quasiment identiques. Néanmoins, une observation plus approfondie des images STM révèle des différences. Ainsi, sur l'image (a) de la figure 2.7, les lignes B ne sont plus aussi marquées et on voit apparaître de légères vaguelettes, correspondant à une modulation du contraste à longue distance dans la direction

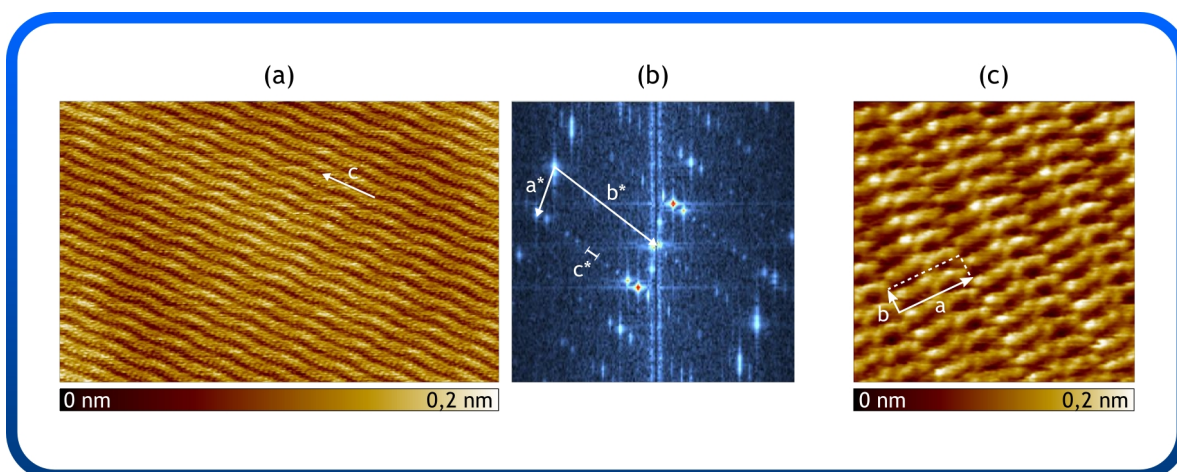


FIG. 2.7 *Observation d'une modulation supplémentaire suivant b pour B5OTF.* (a) Image STM de 100×64 nm (500×320 pixels) d'un film de B5OTF. Les paramètres d'acquisition pour cette image sont $I_t = 5$ pA et $V_g = 1,1$ V. La modulation **c** est signalée par une flèche blanche. (b) Transformée de Fourier de l'image (a). La modulation supplémentaire selon la direction **b** apparaît très clairement. Sa périodicité c^* , ainsi qu'une maille élémentaire sont représentées. (c) Image STM d'un domaine de B5OTF à petite échelle (15×15 nm, 300×300 pixels, $I_t = 15$ pA et $V_g = 1,2$ V). La maille élémentaire est très proche de celle de B4OTF.

b. La périodicité de cette modulation a pu être calculée à partir de la transformée de Fourier (Figure 2.7(b)) : $c \approx 12$ nm soit 10 fois le paramètre **b**. Son origine est cependant délicate à déterminer.

L'image de la figure 2.7(c), réalisée sur une zone de balayage plus petite, donne une meilleure idée de l'agencement des molécules. La structure générale observée pour B4OTF est reproduite : les molécules sont à plat sur la surface et on retrouve deux molécules par maille, orientées dans des directions opposées.

La disparition des lignes B sur l'image (a) trouve ici une explication. En effet, l'alternance entre des rangées de thiophènes sombres et brillantes a disparu. Au lieu de cela, toutes les rangées, qu'elles soient «montantes» ou «descendantes», présentent périodiquement des doublets sombres et intenses, ce qui a très certainement des conséquences sur la chiralité de la monocouche.

Les lignes A semblent elles aussi légèrement perturbées, les molécules s'écartant plus largement qu'auparavant de la ligne moyenne. C'est probablement dans de telles déviations que réside l'origine de la modulation **c**, mais cela reste très difficile à mettre en évidence sur les images STM. La connaissance des conformations exactes des molécules pourrait jeter un nouvel éclairage sur ce problème et nous avons donc à nouveau fait appel à la modélisation.

2.3.1 Analyse conformationnelle

Comme nous l'avons dit précédemment, le calcul des orientations des plans des cycles thiophènes par rapport à celui de la fluorénone ne tient pas compte des chaînes octyles. Le cœur aromatique de B5OTF étant en tout point identique à celui de B4OTF, les mêmes conformations lui sont accessibles. Il reste alors à déterminer lequel des conformères *syn-syn*, *syn-anti*

ou *anti-anti* donne l'assemblage le plus stable sur le graphite. Les méthodes utilisées sont les mêmes que celles décrites au paragraphe 2.2.1

Les énergies d'adsorption, extraites des dynamiques moléculaires, sont rassemblées dans le tableau 2.5.

Pour B4OTF, les deux contributions différenciant les conformères, suivaient la même tendance, allant décroissant de la molécule *syn-syn* à la molécule *anti-anti*. Ce n'est plus le cas ici et on voit apparaître une compétition entre le terme correspondant à l'énergie de van der Waals et celui de l'interaction dipôle-dipôle.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les interactions dipolaires ont deux contributions

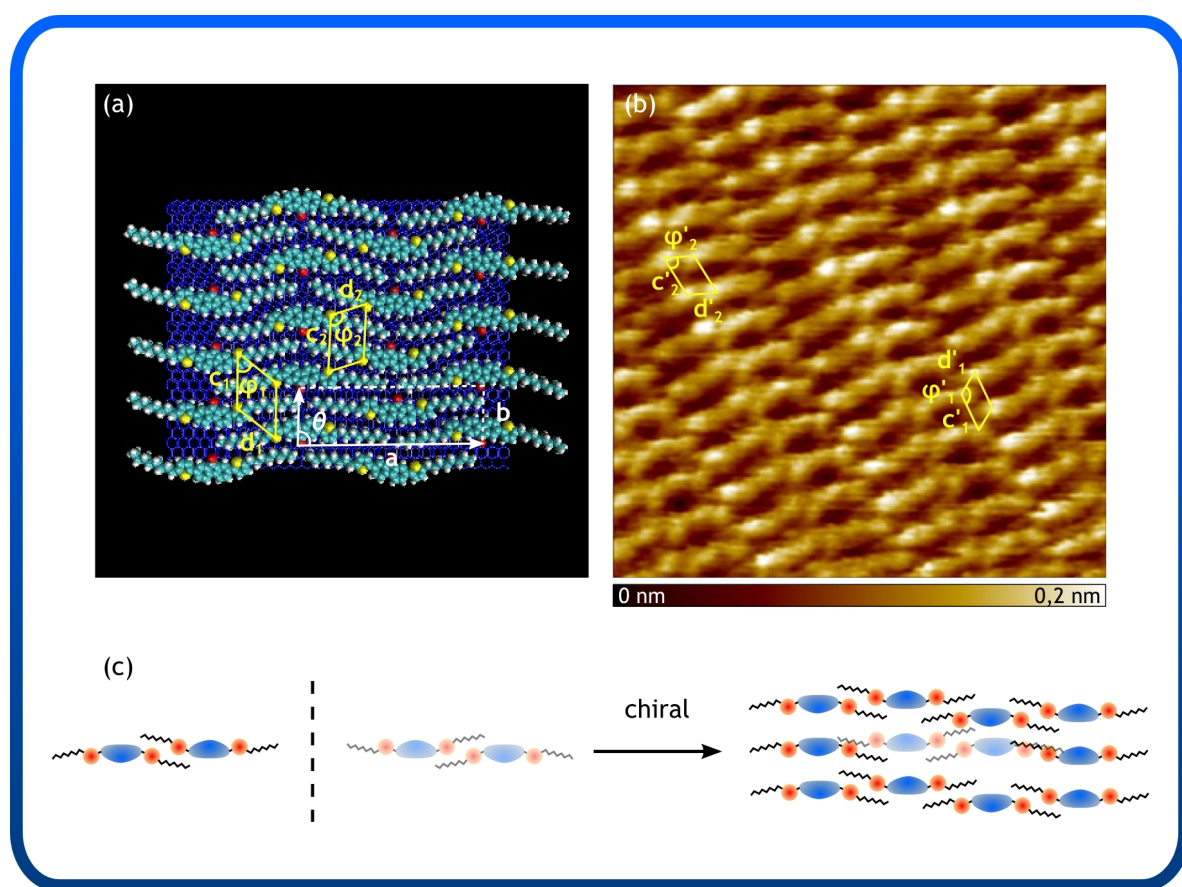


FIG. 2.8 *Auto-assemblage des molécules de B5OTF sur le graphite.* (a) Auto-assemblage de molécules de B5OTF en conformation *syn-anti*, qui est donnée par les modélisations comme la plus stable. Une maille élémentaire du réseau est mise en évidence. De même les deux types de sous-réseaux formés par les soufres ont été tracés. (b) Image STM d'un domaine de B5OTF à petite échelle (15×15 nm, 300×300 pixels, $I_t = 15$ pA et $V_g = 1,2$ V). Les parallélogrammes jaunes 1' et 2' correspondent respectivement aux sous-réseaux 1 et 2 de l'image (a), les points les plus intenses des molécules ayant été assimilés aux atomes de soufre. (c) Motif cristallin du réseau de B5OTF *syn-anti* et son image miroir (estompée). On voit qu'il est impossible d'insérer le motif miroir dans l'assemblage qui est donc *chiral*.

	syn-syn	syn-anti	anti-anti
E_{VdW} (kcal/mol)	$-802,0 \pm 4,6$	$-798,8 \pm 3,6$	$-785,5 \pm 4,2$
E_{dip} (kcal/mol)	$15,3 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$
E_a (kcal/mol)	$-1314,8 \pm 2,8$	$-1315,9 \pm 2,4$	$-1311,8 \pm 2,6$

TAB. 2.5 *Énergies du système {molécules+substrat} en fonction du conformère de B5OTF.*

principales : les interactions entre soufre et fluorénone d'une même molécule et les interactions entre soufres voisins. Les moments dipolaires moléculaires sont, comme leur nom l'indique, intrinsèques aux molécules et leur évolution en fonction de la conformation ne change donc pas. Les positions des soufres dans l'assemblage *anti-anti* donnant lieu, cette fois encore, aux interactions les plus faibles, l'évolution globale de l'énergie dipolaire est conservée.

L'ancrage des chaînes octyles sur le carbone 5 au lieu du carbone 4 modifie cependant l'énergie de Van der Waals. En effet, celle-ci favorise à présent un assemblage *syn-syn*, dans lequel la surface d'interaction entre les chaînes alkyles est maximale. La conformation intermédiaire *syn-trans* permet de concilier ces tendances contraires : l'accroissement moyen de chacun des deux termes mène à un assemblage plus stable que ceux correspondants aux minima de l'un ou l'autre. Néanmoins les énergies des trois configurations restent très proches, et il n'est donc pas exclu qu'elles coexistent sur la surface.

	Théoriques	Expérimentaux
a (nm)	$3,77 \pm 0,04$	$3,90 \pm 0,56$
b (nm)	$1,20 \pm 0,04$	$1,21 \pm 0,13$
θ (°)	$89,1 \pm 6,1$	$89,0 \pm 9,3$

TAB. 2.6 *Paramètres de maille théoriques et expérimentaux du cristal 2D de B5OTF.*

Un seul type d'assemblage a pu être observé par STM, correspondant à l'assemblage *syn-anti*, ce qui tendrait donc à montrer que seul celui-ci se forme, malgré la proximité des énergies. Cependant l'étude approfondie des images STM révèle des points de désaccord avec le modèle. Si l'on retrouve avec quasi-exactitude les paramètres de maille (tableau 2.6), les dimensions des sous-réseaux de soufres soulèvent plus de débat.

Dans l'assemblage représenté en figure 2.8(a), les thiophènes voisins possèdent la même isomérisation, ce qui se manifeste par l'apparition de deux sous-réseaux de soufre différents. Le réseau 1 défini par les vecteurs c_1 et d_1 sur la figure 2.8(a) correspond à des cycles thiophènes en conformation *syn*, alors que le réseau 2 (c_2, d_2) est formé par des thiophènes *anti*. Le pavage moléculaire présente une alternance de ces deux types de réseaux.

Les dimensions des sous-réseaux de soufres ont été mesurées sur les images STM, afin de pouvoir être comparées aux valeurs théoriques dans le tableau 2.7. Deux jeux de mesures ont été relevés, correspondant pour les réseaux de type 1' à des doublets «descendants» et pour ceux de type 2' à des doublets «montants» (Figure 2.8(b)). Les lignes de doublets «descendants» et «montants» s'alternant dans l'assemblage, elles devraient correspondre, pour les

	Théoriques	Expérimentaux	
c_1 (nm)	$1,20 \pm 0,04$	$1,21 \pm 0,08$	c'_1 (nm)
d_1 (nm)	$0,99 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,09$	d'_1 (nm)
$\varphi_1(^{\circ})$	56 ± 7	$52,6 \pm 7,0$	$\varphi'_1(^{\circ})$
c_2 (nm)	$1,20 \pm 0,05$	$1,20 \pm 0,08$	c'_2 (nm)
d_2 (nm)	$0,80 \pm 0,12$	$0,78 \pm 0,09$	d'_2 (nm)
$\varphi_2(^{\circ})$	$72,8 \pm 9,8$	$62,8 \pm 5,8$	$\varphi'_2(^{\circ})$

TAB. 2.7 *Dimensions théoriques et expérimentales des sous-réseaux de soufre pour B5OTF.*

unes aux réseaux *syn*, et pour les autres aux réseaux *anti*.

Si des différences très nettes apparaissent entre les sous-réseaux théoriques 1 et 2, il est difficile de distinguer les réseaux 1' et 2'. Leurs dimensions, identiques, semblent correspondre aux doublets *anti-anti* établis par les modélisations. Notre assemblage présente donc des similarités avec celui obtenu pour une configuration *anti-anti*. Cependant, comme dans le cas *syn-anti*, l'accord avec le modèle n'est pas parfait. En effet, dans un cristal *anti-anti*, il n'y a aucune distinction entre les réseaux de soufre. Or, si les distances sont égales, les angles des sous-réseaux 1' et 2' ont un écart de 10° , ce qui ne peut être négligé. L'assemblage observé par STM comporte donc des caractéristiques des deux modèles. L'égalité des distances c et d indique un pavage *anti-anti*, mais les angles φ'_1 et φ'_2 s'accordent mieux avec une configuration *syn-anti*, énergétiquement plus stable.

Le second point de désaccord avec le modèle est lié à la chiralité. La figure 2.8(c) montre en effet que le cristal formé à partir du conformère *syn-anti* est chiral. Ceci n'est plus seulement dû à l'orientation des molécules sur le substrat, comme dans le cas de B4OTF, mais au fait que la molécule, asymétrique, est maintenant prochirale. Or nous n'avons jamais observé de domaines chiraux sur les monocouches de B5OTF.

Cette affirmation semble ébranler le modèle, mais ne le remet pas complètement en cause. En effet l'identification de domaines énantiomères est ici beaucoup plus difficile que précédemment. L'aspect seul des molécules ne permet pas de déterminer leur conformation ni, *a fortiori*, leur isomérie. De plus l'indicateur doublets «montants»/doublets «descendants» n'est plus valable, puisque le contraste n'est plus sélectif d'un type d'orientation. Tous les domaines possèdent à la fois des doublets «montants» et «descendants» présentant une forte intensité. Il n'est plus possible de reconnaître un domaine chiral, mais il devrait subsister des interfaces miroirs entre les domaines énantiomères. Le fait que celles-ci n'aient jamais été observées laisse planer un doute sur l'existence de la chiralité, mais n'implique pas non plus forcément qu'elle soit absente.

Les discussions menées aux paragraphes précédents soulignent des désaccords entre l'arrangement *syn-anti* prédit par les modélisations et celui observé sur les images STM. Ni les paramètres expérimentaux des réseaux de soufres, ni l'absence de chiralité ne permettent cependant d'infirmer l'hypothèse d'un tel agencement. Nous nous fierons donc aux résultats des modélisations et considérerons que les molécules adoptent une conformation *syn-anti*, avec de légères perturbations par rapport à la structure stable. Ces perturbations, dont l'origine nous

reste inconnue, sont probablement responsables de la modulation \mathbf{c} : l'écart des molécules à la position d'équilibre génère une contrainte au sein de la monocouche, qui se relaxe toute les 10 lignes A. Nous allons voir au paragraphe suivant, qu'en soumettant l'échantillon à des recuits, il est possible de relaxer cette contrainte.

2.3.2 Recuit d'une monocouche de B5OTF

Les recuits sont des procédés de référence en sciences des matériaux. En conférant une mobilité plus importante aux molécules ou aux atomes, ils leur permettent de se réorganiser de manière à minimiser leur énergie. On trouve dans la littérature de nombreux exemples d'utilisation des recuits pour améliorer la structuration de monocouches inorganiques ou organiques [21]. Cependant peu d'études rapportent des telles expériences pour des monocouches auto-organisées sur HOPG après dépôt par voie solution.

L'inertie chimique de ce dernier, et donc sa très grande stabilité, le destine naturellement aux mesures à l'air ou encore à l'interface solide/liquide, qui sont de loin les plus répandues. Cet environnement est en effet beaucoup plus convivial au quotidien que l'ultra-vide, mais la mise en œuvre de recuits y est contraignante, ce qui explique la rareté de ceux-ci. Sous ultra-vide au contraire, il s'agit d'opérations de routine.

La figure 2.9(a) est une image STM acquise à température ambiante, sur un film de B5OTF ayant été recuit à 63°C sous UHV (Ultra-High Vacuum). On y distingue deux domaines : celui de gauche présente la structure cristalline décrite plus haut, tandis qu'une nouvelle phase apparaît sur le domaine de droite. De telles phases n'ont jamais été observées avant recuit et sont donc la conséquence de ce traitement.

La coexistence des deux phases est un cas particulier et ne s'est produite qu'après le recuit à 63°C. Nous pensons donc que la température de transition se situe aux alentours de 63°C. La méthode de recuit, qui implique l'arrêt du chauffage dès que l'échantillon atteint la température désirée, ne laissant pas assez de temps aux domaines pour se réorganiser, certains conservent la structure initiale. Suite à des recuits à des températures plus élevées, la phase initiale semble disparaître totalement de la surface et la nouvelle y est uniformément présente. Un recuit maintenant l'échantillon à 63°C sur une plus longue durée aboutirait très certainement au même résultat.

Les paramètres de maille de cette nouvelle phase, que nous nommerons β (α étant la phase initiale) ont été reportés sur la figure 2.9. Ils correspondent à une maille oblique, qui s'apparente à un hexagone distordu, puisque θ est proche des 60°, mais que \mathbf{a} et \mathbf{b} sont de longueurs différentes.

L'image haute résolution de la figure 2.9(b) permet de se faire une meilleure idée de l'agencement des molécules. On peut y observer des lignes denses dans la direction \mathbf{b} , dont l'aspect évoque celui d'un chapelet. Des paires de bâtonnets en forment les perles.

La longueur d'un bâtonnet est d'environ 1,3 nm ce qui correspond à la dimension du cœur aromatique de nos molécules. Celles-ci s'associent donc par paires, qui s'assemblent à leur tour tête-à-queue pour former un chapelet. Entre deux lignes voisines un point de jonction apparaît de manière périodique, reliant les molécules inférieures et supérieures de paires adjacentes.

La structure cristalline que nous venons de décrire est beaucoup plus complexe que celle

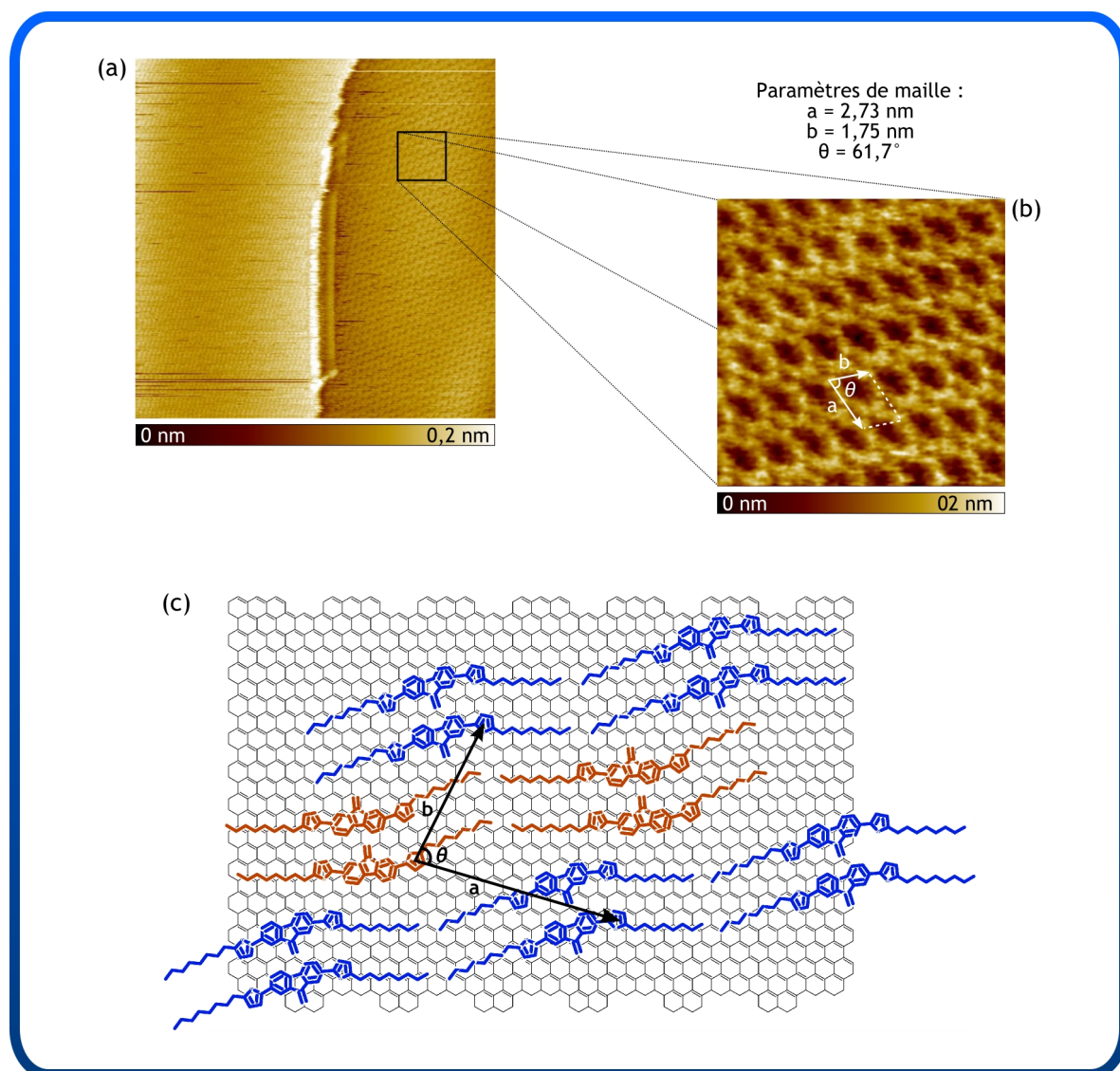


FIG. 2.9 *Structure de la monocouche de B5OTF après recuit à 630° sous UHV. (a) Image STM (100×100 nm, 500×500 pixels, $I_t = 20 \text{ pA}$ et $V_g = -0,9 \text{ V}$) obtenue à température ambiante, d'une monocouche de B5OTF après recuit. Le domaine de gauche possède la structure déterminée plus haut pour ce composé. Une nouvelle phase cristalline est observée à droite. (b) Image STM haute résolution (15×15 nm, 376×376 pixels, $I_t = 3 \text{ pA}$ et $V_g = 1 \text{ V}$) permettant de visualiser la structure cristalline de la monocouche. Une maille élémentaire est dessinée en blanc. Pour faire ressortir les détails de l'image avec plus de clarté, un filtre gaussien a été appliqué. (c) Modèle de structure de la phase β . Une maille élémentaire a été tracée en noir.*

observée pour la phase α et n'a pas pu être modélisée. Nous nous proposons de discuter tout de même la conformation et l'arrangement des molécules à l'aide de modèles simples, réalisés sous ChemSketch par superposition des nos molécules au réseau du graphite.

Lors du recuit, les molécules se réorganisent par glissement sur la surface. Un second phé-

nomène peut survenir, impliquant la désorption d'une partie de la molécule et la rotation autour d'une liaison C-C, menant donc à un changement de conformation. Nous aurons l'occasion de discuter de telles transformations au chapitre suivant, et nous verrons que la faible interaction des molécules avec le substrat⁽¹⁾ les rend possibles, y compris pour des températures de recuit relativement faibles. Bien que nous ayons établi au paragraphe 2.3.1, que la conformation *syn-anti* était la plus stable pour la phase α , les trois conformères doivent donc être envisagés dans la recherche de la structure de la phase β .

Nos essais de positionnement des molécules sur le substrat pour les différentes conformations nous ont amenés à retenir la molécule *syn-anti*. En effet, les assemblages réalisés à partir des molécules *syn-syn* et *anti-anti* ne permettent pas de reproduire la structure de la phase β , tout en satisfaisant aux interactions dipolaires. La simulation de l'arrangement des molécules avec un logiciel de chimie, conclut donc à une conservation de la conformation de la molécule lors du recuit. Seule l'invalidité des modèles basés sur les deux autres conformères nous permet d'établir ce résultat, la conformation de la molécule dans la phase α étant insuffisante à le justifier.

Par rapport aux deux autres conformations, la molécule *syn-anti* présente la particularité d'être prochirale. Nous avons vu plus haut que de telles molécules pouvaient former des monocouches chirales, par ségrégation des deux énantiomères nés de l'adsorption. Or il n'y a pas plus d'indices de chiralité pour la phase β que précédemment pour la phase α . Si dans le dernier cas, nous avons mis cette absence sur le compte des images STM, la chiralité étant par ailleurs réelle, le schéma de la figure 2.9(c) suggère que la phase β est intrinsèquement achirale. Au lieu d'une ségrégation, les énantiomères, représentés en rouge et en bleu sur la figure 2.9(c), s'assemblent dans un rapport 1 : 1 pour former des domaines racémiques. Ils se compensent alors et le caractère chiral disparaît.

Le modèle que nous avons élaboré reste simpliste et ne peut en aucun cas traduire parfaitement l'assemblage des molécules sur la surface. Il permet néanmoins d'établir de manière sûre la formation de domaines racémiques : les scénarios impliquant des domaines énantiomères entraînent une augmentation considérable de l'énergie dipolaire et ne sont donc pas réalistes.

La phase β est stable à température ambiante, ce qui laisse supposer qu'elle correspond à un équilibre thermodynamique et que la phase α initiale est métastable. D'après les modélisations la phase α est la plus stable parmi les trois arrangements *syn-syn*, *syn-anti* et *anti-anti* considérés. Néanmoins, cela n'exclut pas qu'il existe d'autres phases plus stables, présentant des structures cristallines différentes. Ceci semble d'ailleurs raisonnable au vu des conditions de dépôt : l'évaporation rapide du solvant n'accorde peut-être pas suffisamment de mobilité aux molécules pour qu'elles adoptent immédiatement l'arrangement d'énergie minimale. Le recuit de l'échantillon pallie ce manque et permet de franchir la barrière énergétique entre les deux phases.

La force motrice de cette transition n'est cependant pas claire. L'observation de perturbations dans la structure *syn-anti*, nous avait amenés à faire l'hypothèse d'une contrainte au sein de la monocouche. Ceci pourrait être la cause du changement de phase, les molécules se réorganisant à haute température pour relaxer la contrainte. L'existence de cette contrainte n'ayant pas été clairement établie, il est cependant difficile de clore ici la discussion.

⁽¹⁾ on se trouve ici dans un cas de physisorption.

Des exemples de transitions structurales en fonction de la température sont donnés par la littérature, dans le cas de monocouches organique auto-organisées sur substrats métalliques [22]. Le mécanisme invoqué dans ce cas est la formation de liaisons covalentes entre le substrat et les molécules. Un tel phénomène est peu probable sur le graphite, la surface étant très peu réactive.

Une transition structurale peut aussi être induite par une variation du taux de couverture [23], ce qui pourrait survenir si des molécules s'évaporaient lors du recuit. Cela semble néanmoins peu réaliste au vu des températures utilisées. Un rapide calcul permet d'ailleurs d'écarter cette hypothèse : on trouve pour la phase α une aire moléculaire de $2,44\text{ nm}^2$ et pour la phase β $2,09\text{ nm}^2$. La monocouche est donc plus dense après recuit ce qui est incompatible avec la désorption de molécules. Une densité plus forte implique de plus une diminution de l'énergie de surface et pourrait donc être une motivation au réarrangement des molécules. De toutes les hypothèses envisagées, nous retiendrons celle-ci et celle de la relaxation d'une contrainte. Bien qu'elle ne puissent être démontrées, elles apparaissent comme les plus probables.

Conclusion

L'étude du comportement 2D des molécules B4OTF et B5OTF confirme les excellentes propriétés structurales de ces matériaux. Ceux-ci forment en effet des cristaux 2D très ordonnés, dont la structure lamellaire, n'est pas sans évoquer la structure smectique C adoptée par les molécules dans leur phase cristal liquide, même si elle ne peut y être directement comparée.

L'analyse des images STM, supportée par les modélisations, nous a permis d'établir une structure cristalline dans laquelle la conformation exacte des molécules a pu être déterminée. Le modèle réalisé pour B4OTF montre un accord remarquable avec les mesures et bien que l'assemblage de B5OTF semble, lui, afficher quelques déviations par rapport au modèle, sa structure générale reste exacte.

Le point d'ancrage différent des chaînes octyles sur les deux molécules entraîne l'apparition d'une modulation dans la direction **b** sur la monocouche de B5OTF. En dehors de cette modulation, attribuée à la présence d'une contrainte au sein de la monocouche, la structure générale semble identique à celle de B4OTF. Les simulations établissent cependant des conformations différentes pour les deux molécules. La position de la chaîne alkyle sur B5OTF modifie en effet les interactions de Van der Waals dans l'assemblage, rendant la conformation *anti-anti* instable, alors qu'elle est la plus favorable pour B4OTF. Une conformation *syn-anti* lui est préférée, démontrant que la différence de structure entre les deux molécules, aussi minime puisse-t-elle paraître, a des conséquences importantes sur l'auto-assemblage.

L'observation d'une chiralité sur la monocouche de B4OTF, nous a amenés à discuter des mécanismes la faisant apparaître. Eux aussi sont très sensibles à la position des chaînes octyles sur la molécule puisqu'ils dépendent fortement de sa conformation. Nous avons pu établir que pour une molécule symétrique, comme c'est le cas de B4OTF *anti-anti*, l'orientation de la molécule suivant une chaîne ou l'autre était à l'origine de la chiralité, les deux chaînes ne pouvant s'épitaxier en raison de la géométrie de la molécule. Le conformère *syn-anti* adopté

par B5OTF est quant à lui prochiral et c'est l'adsorption sur une face ou l'autre de la molécule qui fait apparaître des énantiomères.

Enfin nous avons observé dans le cas de B5OTF, une transition structurale originale, suite au recuit de nos monocouches. Celle-ci a été attribuée à une relaxation de la contrainte de l'assemblage ainsi qu'à une augmentation de la densité, permettant de minimiser l'énergie de surface. Si le conformère *syn-anti* semble conservé dans la nouvelle phase, il y est ré-agencé en domaines racémiques, dont la formation entraîne la disparition de la chiralité de la monocouche.

Les monocouches étudiées ici peuvent faire office de modèle. Elles présentent en effet un très haut degré de régularité et mettent en jeu des systèmes relativement simples. Elles nous serviront donc de référence dans les études que nous mèneront aux chapitres suivants sur des monocouches de polymères.

Bibliographie

- [1] Demadrille, R., Rannou, P., Bleuse, J., Oddou, J.-L., and Pron, A. Regiochemically Well-Defined Fluorenone-Alkylthiophene Copolymers : Synthesis, Spectroscopic Characterization and Their Postfunctionalization with Oligoaniline . *Macromolecules* **36**, 7045–7054 (2003).
- [2] Neher, D. Polyfluorene Homopolymers : Conjugated Liquid-Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence . *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1365 (2001).
- [3] Grice, A. W., Bradley, D. D. C., Bernius, M. T., Inbasekaran, M., Wu, W., and Woo, E. P. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes . *Appl. Phys. Lett* **73**, 629 (1998).
- [4] Arias, A. C., Mackenzie, J. D., Stevenson, R., Halls, J. J. M., Inbasekaran, M., and Woo, E. P. Photovoltaic Performance and Morphology of Polyfluorene Blends : A . *Macromolecules* **34**, 6005 (2001).
- [5] Porzio, W., Destri, S., Pasini, M., Giovanella, U., Motta, T., Iosip, M. D., Natali, D., Sampietro, M., Franco, L., and Campione, M. Organic FET devices : structure-property relationship in evaporated films of three fluorene derivatives . *Synthetic Metals* **146**, 259 (2004).
- [6] Rabe, J. P. and Buchholz, S. Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite . *Science* **253**, 424 (1991).
- [7] DeFeyter, S. and DeSchryver, F. C. Self-Assembly at the liquid solid interface : STM Reveals . *J. Phys. Chem. B* **109**, 4290 (2005).
- [8] Pan, G.-B., Cheng, X.-H., Hoger, S., and Freyland, W. 2D Supramolecular Structures of a Shape-Persistent Macrocyclic and Co-deposition with Fullerene on HOPG . *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4218–4219 (2006).
- [9] Nakanashi, T., Miyashita, N., Michinobu, T., Wakayama, Y., Tsuruoka, T., Ariga, K., and Kurth, D. G. Perfectly Straight Nanowires of Fullerenes Bearing long Alkyls Chains on Graphite . *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6328–6329 (2006).

- [10] Gong, J.-R. and Wan, L.-J. Two-Dimensional Assemblies of Banana-Shaped Liquid Crystal Molecules on HOPG Surface . *J. Phys. Chem. B* **109**, 18733–18740 (2005).
- [11] Wei, Y., Kannappan, K., Flynn, G. W., and Zimmt, M. B. Scanning Tunneling Microscopy of Prochiral Anthracene Derivatives on HOPG : Chain Length Effects on Monolayer Morphology . *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5318–5322 (2004).
- [12] Tao, F. and Bernasek, S. L. Two-Dimensional Self-Assembly of a Two-Component Molecular System : Formation of an Ordered and Homogeneous Mesh . *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12750–12751 (2005).
- [13] Cai, Y. and Bernasek, S. L. Adsorption-Induced Asymmetric Assembly from an Achiral Adsorbate . *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14234–14238 (2004).
- [14] Weigelt, S., Busse, C., Petersen, L., Rauls, E., Hammer, B., Gothelf, K., Besenbacher, F., and Linderoth, T. Chiral switching by spontaneous conformational change in adsorbed organic molecules . *Nature Mater.* **5**, 112–117 (2006).
- [15] Mamdouh, W., Uji-i, H., Gesquière, A., DeFeyter, S., Amabilino, D. B., Abdel-Mottaleb, M. M. S., Veciana, J., and DeSchryver, F. C. A Nanoscale View of Supramolecular Stereochemistry in Self-Assembled Monolayers of Enantiomers and Racemates . *Langmuir* **20**, 9628–9635 (2004).
- [16] Fasel, T., Parschau, M., and Ernst, K.-H. Amplification of chirality in two-dimensional enantiomorphous lattices . *Nature* **439**, 449–452 (2006).
- [17] Qiu, D., Ye, K., Wang, Y., Zou, B., and Zhang, X. In Situ Scanning Tunneling Microscopic Investigation of the Two-Dimensional Ordering of Different Alkyl Chain Substituted Quinacridone Derivatives at Highly Oriented Pyrolytic Graphite/Solution interface . *Langmuir* **19**, 678–681 (2003).
- [18] Xu, S., Zeng, Q., Lu, J., Wang, C., Wan, L., and Bai, C.-L. The two-dimensional self-assembled n-alkoxy-substituted stilbenoid compounds and triphenylenes studied by scanning tunneling microscopy . *Surface Science* **538**, L451–L459 (2003).
- [19] Charra, F. and Cousty, J. Surface-Induced Chirality in a Self-Assembled Monolayer of Discotic Liquid Crystals . *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1682–1685 (1998).
- [20] Schull, G. *Dynamique d'auto-assemblages moléculaires bidimensionnels*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Cachan, (2006).
- [21] Néel, N., Kröger, J., and Berndt, R. Fulleren on a vicinal gold surface . *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163101 (2006).
- [22] Lin, F., Zhong, D. Y., Cji, L. F., Ye, K., Wang, Y., and Fuchs, H. Temperature-tuned organic monolayer growth : N,N'-di(n-butyl)quinacridone on Ag(110) . *Phys. Rev. B* **73**, 235420 (2006).
- [23] Gross, L., Seidel, C., and Fuchs, H. Organic monolayers with uniform domain orientation and reduced antiphase boundaries - MBE of Perylene on au (110) . *Organic Electronics* **3**, 1–7 (2002).

Chapitre 3

Monocouches de Poly(3-dodécylthiophène) sur HOPG

Les polymères π -conjugués constituent la seconde grande classe de matériaux pour l'électronique de organique. Comparés aux «petites»molécules, qui peuvent former des monocristaux, les capacités structurelles des polymères sont plus faibles⁽¹⁾, un désordre multi-échelles apparaissant dans les films. En effet, les études de diffraction des rayons X, mettent en évidence des zones cristallines, mais celles-ci sont de petites dimensions et réparties dans une matrice amorphe [1–5]. Un désordre peut de plus être présent au sein même des domaines cristallins, sous forme de défauts locaux intra-chaînes [6].

Les mesures de diffraction, bien qu'elles laissent supposer l'existence de ces défauts, n'en permettent pas l'observation directe. Les techniques de champ proche, en revanche, semblent des outils appropriés, en raison de leur caractère local et de leur haute résolution spatiale. Néanmoins leur utilisation pour de telles études n'a pas été immédiate. En effet, le caractère partiellement amorphe des films massifs de polymères, et la forte rugosité qui s'y rattache, limitent la résolution [7–9], des surfaces «atomiquement plates» étant généralement nécessaires afin de pouvoir identifier des détails structurés. Le STM, en particulier a longtemps boudé ces matériaux, peu adaptés à son environnement de prédilection, l'ultra-vide, puisqu'ils ne peuvent être évaporés. L'étude de la morphologie de ces films s'est donc orientée vers l'imagerie AFM, moins contraignante et permettant de plus l'utilisation de substrats isolants, incontournables en électronique. Le STM, quant à lui, a été restreint à l'étude de petites molécules, évaporables sous ultra-vide.

Durant les années 90, de nombreux efforts ont été portés, afin d'améliorer les propriétés structurelles des polymères π -conjugués, et conséquemment, leurs performances dans des dispositifs électroniques. De nouveaux polymères ont été ainsi élaborés, en même temps que de nouvelles techniques de synthèse, permettant par exemple, dans le cas des poly(3-alkylthiophène)s, la mise au point de composés régio-réguliers, aux capacités d'auto-assemblage accrues [10]. Les investigations AFM des films réalisés à partir de ces nouveaux matériaux, ont révélé des structures indéniablement organisées [11–14]. Néanmoins, la résolution des chaînes de polymères dans ces structures, n'a, à notre connaissance, jamais été obtenue.

⁽¹⁾à l'exception du polydiacétylène.

Parallèlement, l'observation des matériaux organiques par STM a été promue par l'avènement du STM en milieu liquide [15–20]. Bien qu'il soit limitant au niveau du choix du substrat, une surface inerte, sur laquelle la résolution atomique peut être obtenue à l'air, cet environnement est beaucoup moins contraignant que l'ultra-vide. Mais c'est avec le développement de la chimie supramoléculaire qu'est apparu tout l'intérêt de cette technique. En effet, la conception de molécules, ayant à la fois une bonne affinité avec le substrat⁽²⁾ et des substituants favorisant l'auto-organisation, a permis de réaliser des monocouches très structurées. La complexité des molécules étudiées dans ce cadre a très vite évolué, s'étendant aux macromolécules [16, 20] aussi bien qu'aux oligomères π -conjugués [21]. Ces derniers constituent des systèmes modèles pour les polymères, dont ils comportent un nombre fini d'unités de répétition.

En 1999, des oligo(3-alkylthiophènes) formant une structure lamellaire à l'interface HOPG/TCB (Trichlorobenzène), démontraient leur capacités d'auto-organisation [21]. Dès lors, le transfert du même mode opératoire au polymère ne nécessitait qu'un pas, qu'ont franchi Mena-Osteritz *et al.* en 2000, en imageant, avec une résolution submoléculaire les premières monocouches, auto-assemblées de polymères π -conjugués [22] (P3HT et P3DDT) sur HOPG). Il est important de souligner ici, le rôle déterminant joué par la régio-régularité dans l'obtention de ces monocouches : les matériaux présentant un couplage tête-à-queue inférieur à 95% mènent à des surfaces peu ordonnées, où les chaînes de polymère n'ont jamais pu être correctement observées.

Cette première observation, a donné une nouvelle impulsion à l'étude des polymères π -conjugués par STM. Cet instrument a ainsi été utilisé un an plus tard, pour déclencher de manière contrôlée la polymérisation d'une monocouche de diacétylène sur HOPG, donnant naissance à des nanofils polymères ayant des applications potentielles en connectique [23]. Le même type de structure a pu être obtenu pour des polythiophènes, par polymérisation électrochimique épitaxiale sur une surface d'or [24, 25]. Enfin, suite à des développements instrumentaux, des techniques comme la vanne pulsée [26–28] ou le jet-spray [29] sont apparues, permettant aujourd'hui de déposer des macromolécules sous ultra-vide, ouvrant donc les possibilités d'investigations sur des surfaces plus variées.

L'auto-organisation de polymères déposés à partir d'une solution, reste à notre sens une voie très intéressante, car elle n'est pas restreinte à une famille de matériaux. Depuis le travail précurseur de Mena-Osteritz *et al.* des propriétés d'auto-organisation ont effectivement été observés pour d'autres polymères, dérivés des polythiophènes [30] ou non [31]. Nous étudierons dans ce chapitre des films auto-organisés sur HOPG de P3DDT, ces polymères faisant office de modèles dans le domaine de l'électronique organique et moléculaire. La structure cristalline des monocouches sera détaillée, dans un premier temps, afin de mettre en évidence les spécificités de ce type de matériau par rapport aux petites molécules. Les échantillons seront ensuite soumis à des recuits, en perspective d'une amélioration de leurs propriétés cristallines. Nous montrerons ainsi la possibilité de réduire de manière considérable le désordre structurel, et analyserons les mécanismes mis en jeu. Enfin, nous aborderons le thème de la croissance 3D, et en particulier de ses stades initiaux, par l'étude d'une deuxième couche partielle, résultant de l'augmentation du taux de couverture.

⁽²⁾HOPG la plupart du temps

3.1 Structure d'une monocouche de P3DDT

On trouve, dans la littérature, de nombreuses études de diffraction des rayons X menées sur des films massifs de poly(3-alkylthiophène)s (P3ATs) réalisés par voie solution [1, 3, 4, 32]. Elles révèlent pour les zones cristallines, une structure lamellaire, résultant de l'empilement des cycles thiophènes de la chaîne principale. L'espace interlamellaire est occupé par les chaînes alkyles, dont la longueur détermine la distance a portée sur la figure 3.1 [33–35]. De tels films sont polycristallins et l'orientation des lamelles y est donc variée. Néanmoins, l'utilisation de solvants, ou de méthodes de dépôt appropriées, permet de faire apparaître une anisotropie [3], due à l'émergence d'orientations préférentielles que nous avons représentées sur les figures 3.1(b) et 3.1(c). Dans la première, les chaînes reposent sur leur tranche et forment des lamelles parallèles à la surface du substrat. La figure 3.1(c) correspond à l'extrême inverse, les cycles thiophènes se posant à plat sur la surface et s'empilant ensuite les uns sur les autres, dans la direction normale à la surface. Une structure similaire est observée pour des films minces, de l'épaisseur d'une monocouche, déposés sur une surface de graphite pyrolytique orienté (HOPG) [19, 22, 30, 36–38].

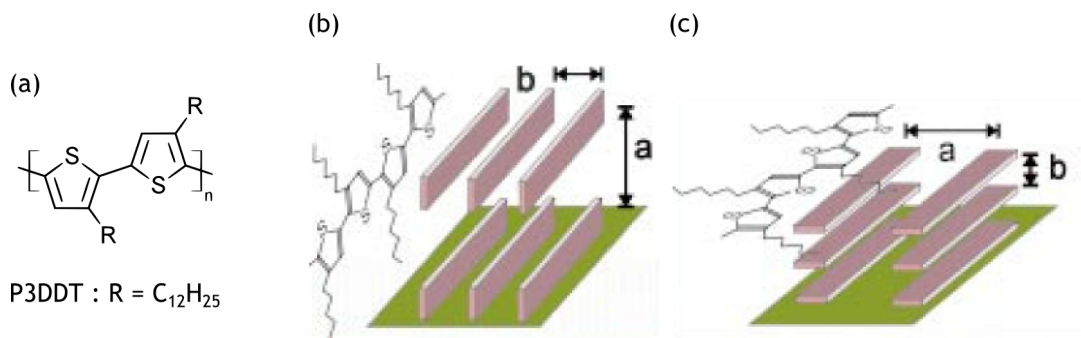


FIG. 3.1 Organisation 3D des poly(3-alkylthiophène)s. (a) Formule générale des poly(3-alkylthiophène)s, explicitée en-dessous pour le poly(3-dodécylthiophène). (b) et (c) schématisent la structure 3D déduite des mesures de diffraction X pour les poly(alkylthiophènes). Elles montrent deux orientations possibles du film par rapport à la surface du substrat avec une direction de π -stacking parallèle (b) ou perpendiculaire (c) au substrat. Figures reproduites d'après Sirringhaus et al. [39].

La figure 3.2(a) montre une image STM obtenue sur une monocouche de P3DDT déposée à partir d'une solution de concentration $c \approx 8 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Le taux de couverture, d'environ 75%, laisse la surface du substrat à nu par endroits (zones sombres). Les zones les plus intenses sont, quant à elles, occupées par les chaînes de polymère, assemblées selon une structure lamellaire. Une analyse statistique de la rugosité de surface conduit à une hauteur de 0,24 nm pour le polymère. Cette valeur, bien qu'inférieure à celle attendue (0,35-0,38 nm pour des cycles aromatiques adsorbés sur HOPG), indique une conformation plane. Une approximation simpliste, consiste donc à considérer que l'on retrouve ici le modèle structural de la figure 3.1(c), dont on aurait conservé seulement la première couche.

L'influence du substrat se fait sentir de manière très nette sur l'orientation des chaînes. Comme dans le cas de B4OTF et B5OTF, les groupements alkyls s'orientent suivant les directions principales du graphite, imposant aux chaînes de polymère une orientation per-

pendiculaire. La symétrie 3 ainsi induite s'observe sur la transformée de Fourier de l'image (Figure 3.2(b)), où l'on retrouve un motif hexagonal.

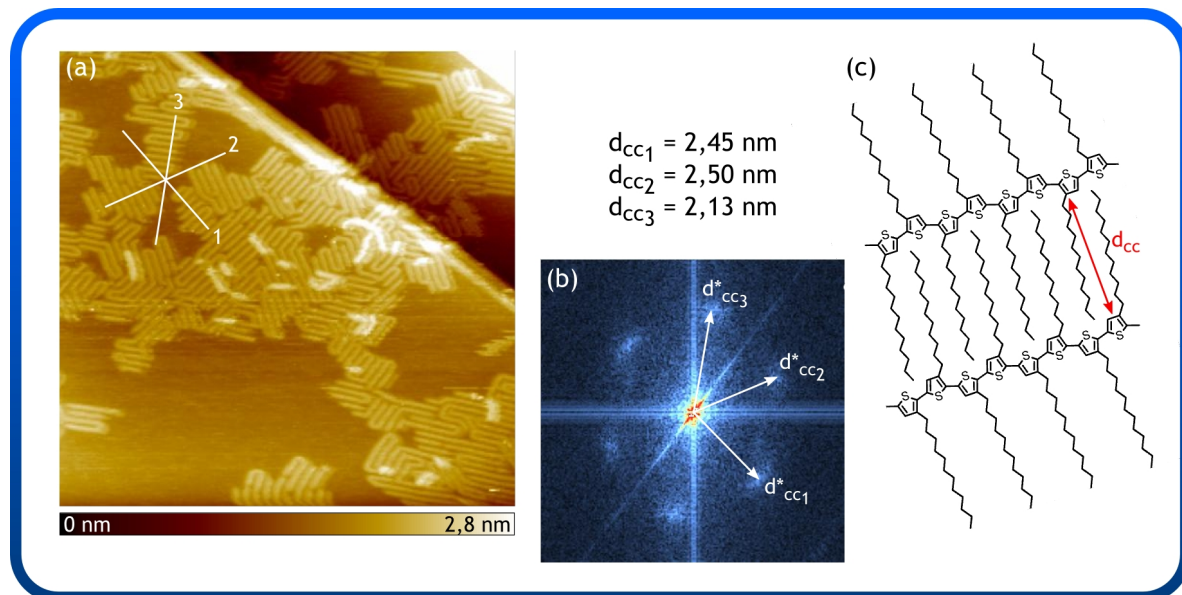


FIG. 3.2 *Épitaxie d'une monocouche de P3DDT sur HOPG.* (a) Image STM d'une monocouche de P3DDT sur HOPG après dépôt. La taille de l'image est de 150×150 nm (250×250 pixels) et a été acquise avec $I_t = 5$ pA et $V_g = 1,5$ V. (b) Transformée de Fourier de l'image. Le motif hexagonal correspond à la symétrie 3 du graphite. La distance chaîne-à-chaîne d_{cc} a été mesurée pour les trois orientations adoptées par le polymère sur le substrat. (c) Représentation de l'interdigitation des chaînes dodécyles.

La distance chaîne-à-chaîne d_{cc} , équivalente à la dimension a dans les films massifs, est elle aussi affectée par l'adsorption sur le substrat. La littérature établit en effet généralement a à 2,71 nm dans les films massifs de P3DDT [1], or on trouve ici pour d_{cc} une valeur de 2,1 nm, inférieure, et correspondant d'après les modèles à une interdigitation totale des groupements alkyls [19, 22]. L'épitaxie sur le graphite, induit donc une compression de la structure. Mis à part ce dernier point, la monocouche présente des similitudes importantes avec la structure 3D et son observation par STM pourrait donc apporter des indications quant à l'agencement de la première couche des films massifs.

3.1.1 Caractérisation locale de la monocouche

Contrairement au cas de B4OTF et B5OTF, dont les monocouches présentaient un degré d'organisation élevé, il est difficile de mettre en évidence un réseau cristallin pour le film de P3DDT. Les images de la figure 3.2(a) et de la figure 3.3(a) en attestent, on ne peut plus caractériser cette structure par deux vecteurs **a** et **b**. Au lieu de cela, on a ici une seule périodicité, d_{cc} , correspondant à l'espacement régulier des chaînes de polymères. Sa longueur de cohérence reste de plus faible, comme en témoignent les transformées de Fourier, sur lesquelles seul le premier ordre est observé.

Des molécules différentes forment généralement des réseaux cristallins distincts lors de l'ad-

sorption sur un même substrat. Nous avons d'ailleurs montré au chapitre précédent, qu'un détail aussi mineur que la position des chaînes alkyles dans la molécule, pouvait induire des perturbations importantes de l'assemblage. Cependant, la différence entre les structures obtenues pour B4OTF et B5OTF, et celle de P3DDT, est d'un tout autre ordre. En effet, on a ici une disparition de la cristallinité 2D au profit d'une périodicité unidirectionnelle.

Cette différence de structure ne peut être imputée à la nature chimique de nos macromolécules, le polymère poly(dioctylbithiophène-*alt*-fluorenone) (PDOBTF), dont B4OTF est le monomère, s'organisant sur le graphite de manière similaire au P3DDT [30]. Le mode d'assemblage ne peut lui non plus être mis en cause, puisque l'auto-organisation est dirigée, comme précédemment, par l'épitaxie des groupements alkyls sur le graphite. C'est donc dans le type de molécules, monomère ou polymère, qu'il faut rechercher l'origine de cette nouvelle structure cristalline.

La différence la plus évidente entre monomères et polymères est bien entendu la dimension des molécules, les premières étant généralement de l'ordre du nanomètre alors que les polymères peuvent s'étendre sur plusieurs dizaines de nanomètres, voire même en excéder la centaine. Les oligomères se présentent encore une fois comme des systèmes intermédiaires, leur longueur étant ajustable en fonction du nombre d'unités de répétition. Ils peuvent donc servir de modèles pour investiguer l'effet de la dimension des molécules sur l'auto-organisation. Or les monocouches réalisées à partir d'oligomères longs affichent une structure cristalline 2D régulière [19, 21, 40], du même type que celle obtenue pour de petites molécules. La taille des molécules n'est donc pas intrinsèquement un obstacle à la formation d'un arrangement cristallin.

La construction d'un tel arrangement implique la réplication d'un motif de manière périodique, ce que permettent les monomères et les oligomères, puisqu'ils sont monodisperses. En revanche dans un film de polymère, la dimension du motif varie, faisant apparaître une irrégularité dans la structure et empêchant ainsi la formation d'un réseau cristallin 2D. Cela est dû à la synthèse de ces matériaux, durant laquelle la croissance des chaînes de polymère est inhomogène. Comme il est impossible d'interrompre la polymérisation pour un nombre d'unités de répétition prédéterminé, les échantillons de polymères comportent des chaînes de longueurs variées, dont la répartition est caractérisée par un indice de polymolécularité.

Dans notre cas, l'histogramme de la figure 3.3(c) montre que la polydispersité est élevée. La longueur de chaîne s'étend sur une gamme très large, allant de 3 à 71 nm, ce qui correspond à un degré de polymérisation en nombre, DP_n , compris entre 8 et 190. La longueur moyenne des chaînes, L , est de 14 nm sur cette image, ce qui est légèrement inférieur aux valeurs habituellement observées (18 nm). Les mesures de Chromatographie d'Exclusion Stérique (en anglais Size Exclusion Chromatography (SEC)) donnent, quant à elles, un indice de polydispersité PDI de 2,25 [30], qui reste important, même s'il est connu que cette technique surestime les poids moléculaires de certaines chaînes.

Nos polymères sont des produits commerciaux, fournis directement après synthèse. Ils ont été solubilisés en l'état, et aucun traitement n'y a été appliqué préalablement au dépôt, ce qui explique la polydispersité élevée dans nos monocouches. Il est cependant possible de réduire la polydispersité d'un échantillon de polymère en le fractionnant [41]. Des études ont montré que les monocouches résultant de l'adsorption de chaînes fractionnées, affichaient une

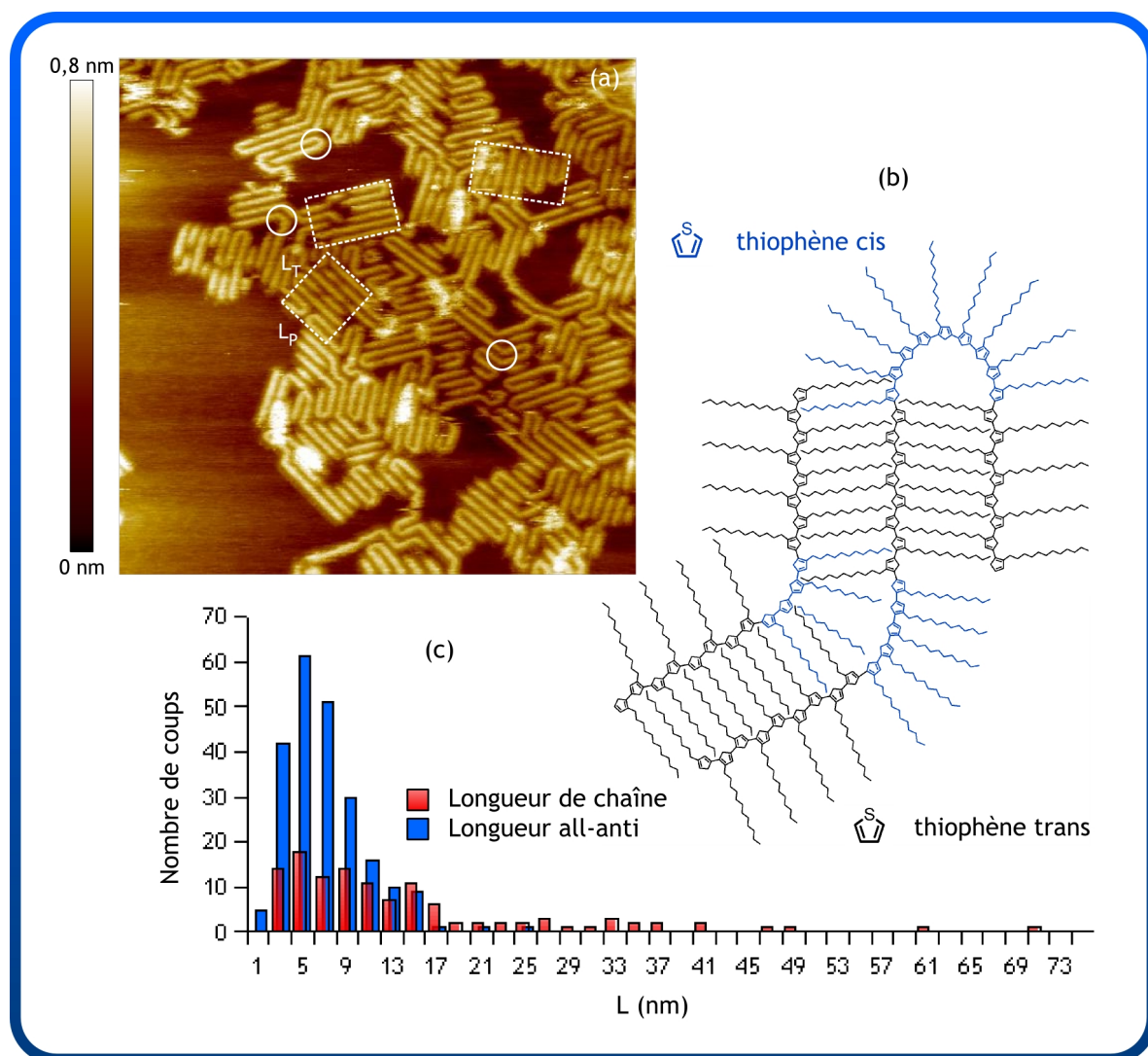


FIG. 3.3 *Caractéristiques et conformations particulières des monocouches de P3DDT.* (a) Image STM de 130×130 nm (500×500 pixels) d'une monocouche de P3DDT sur HOPG. $I_t = 4,6$ pA et $V_g = 1,2$ V. Des repliements de chaînes à 60° , 120° et 360° , sont mis en évidence par les cercles blancs, tandis que les monodomains sont délimités par des rectangles en pointillés. (b) Schéma représentant la conformation de la chaîne de polymère pour des repliements à 120° et 360° . (c) Histogrammes de répartition de la longueur des chaînes (rouge) et de la longueur all-anti (bleu) pour l'image (a).

structure plus régulière, confirmant donc l'influence de la polydispersité sur la cristallinité [40].

La rigidité de la chaîne de polymère peut aussi perturber la régularité de l'arrangement cristallin. En solution, les chaînes sont rarement rectilignes, et on peut définir une longueur de persistance, pendant laquelle elles conservent leur orientation. Des phénomènes similaires se produisent pour des polymères déposés en surface, comme cela a été démontré pour le poly(*p*-phénylène-éthynylène) (PPE). Si les chaînes de PPE ayant un degré de polymérisation faible, adoptent une structure linéaire sur la surface de graphite, on voit en effet apparaître des

repliements de chaînes, dès que l'on excède les 20 unités de répétition [42]. Ces conformations constituent des irrégularités dont l'assemblage doit s'accomoder. La tendance au repliement augmentant avec la longueur de chaîne, cette dernière apparait comme une source de désordre indirecte.

Le processus de repliement est dépendant de la nature du polymère. Ainsi pour le PPE, dont la chaîne est rigidifiée par la présence des unités éthynylènes, il découle d'une déformation des liaisons. Celle-ci est cependant coûteuse en énergie, et seules de faibles déformations sont autorisées, imposant des rayons de courbure très larges [43]. Le squelette du P3DDT est beaucoup plus flexible, la rotation autour des liaisons C-C y étant possible, et le repliement peut alors s'effectuer par un changement de conformation. En effet, si des cycles thiophènes en conformation *all-anti* forment des chaînes rectilignes, la figure 3.3(b) indique que l'insertion d'unités en conformation *syn* induit une courbure, qui sera fonction du nombre de ces unités. Ce procédé de repliement présente l'avantage de permettre de fortes courbures, tout en maintenant une déformation minimale des liaisons. D'autres exemples de l'observation par STM des repliements de chaînes peuvent être trouvés dans littérature [30, 31]. Ils confirment l'influence de la composition chimique de la macromolécule sur sa tendance à se replier.

La surface influence elle aussi le repliement des chaînes. Dans le cas du P3DDT, l'adsorption sur le graphite favorise les segments *all-anti*, qui permettent à la fois l'épitaixie des groupements alkyls sur la surface et leur interdigitation. Le schéma de la figure 3.3(b) montre en effet, qu'au sein du repliement, ces éléments stabilisateurs ne sont plus présents. Dès la fin du repliement, la chaîne revient à une conformation linéaire et s'oriente à nouveau de manière à permettre l'épitaixie des groupements latéraux. La symétrie du substrat, transmise à la monocouche, impose donc des angles de repliement caractéristiques, qui correspondent à des transitions entre deux orientations possibles des chaînes. L'angle formé par les segments droits de la chaîne prend trois valeurs principales : 60° , 120° ou 360° (*i.e* chaînes faisant un demi-tour sur elles-mêmes). D'autres valeurs ont aussi été observées mais elles restent marginales, les repliements à 120° et 360° étant de loin les plus fréquents. Ils représentent respectivement 36% et 44% des cas, les repliements à 60° apparaissant plus rarement. Le dessin rapide d'une chaîne de P3DDT repliée à 60° (non reproduit ici), montre que cette configuration nécessite une désorption partielle des groupements dodécyles. Elle est donc probablement moins favorisée d'un point de vue énergétique, ce qui explique qu'elle se produise peu souvent.

Les longueurs des segments *all-anti* ont été mesurées sur l'image (a) de la figure 3.3 et rassemblées dans l'histogramme (c) (barres bleues). On trouve une longueur *all-anti* moyenne, l_{am} , de 7 nm en parfait accord avec des mesures antérieures sur le même polymère [22]. Ces valeurs sont cependant inférieures aux 15 nm déterminés par diffraction des rayons X sur des films massifs [44]. Comme Mena-osteritz *et al.*, nous attribuons cela au confinement des chaînes sur la surface, certaines d'entre elles pouvant être contraintes au repliement pour s'accomoder de leurs voisines.

Il est intéressant de comparer l'histogramme des longueurs *all-anti* (en bleu) à celui de la longueur de chaîne totale L (en rouge). Le nombre important des segments *all-anti*, largement supérieur à celui des chaînes, montre que le repliement est un phénomène fréquent. En réalité, 50% des chaînes de l'image de la figure 3.3(a) se replient, certaines comportant plus de 6 occurrences de ce phénomène. Il n'est donc pas surprenant d'avoir $l_{am} < L_m$, L_m désignant la longueur de chaîne moyenne. La concentration des longueurs *all-anti* vers les petites valeurs,

montre en particulier, que toutes les chaînes ayant une longueur de plus de 25 nm sont repliées.

Nous nous sommes attachés, aux paragraphes précédents, à montrer que les polymères, en raison de leur polydispersité et de leur tendance au repliement, formaient des monocouches moins ordonnées que les petites molécules. Parmi cette classe de matériaux, les polythiophènes possèdent tout de même des propriétés d'auto-organisation exceptionnelles qui leur permettent, contrairement à d'autres polymères, de s'assembler de manière stable sur la surface de graphite. Elles entraînent de plus l'apparition de domaines cristallisés, dans lesquels les chaînes sont parallèles les unes aux autres. Ces monodomaines ont été mis en évidence sur la figure 3.3 pour les trois orientations du polymère. Leur taille est caractérisée par une longueur transverse, L_T , correspondant à l'extension du domaine dans la direction perpendiculaire aux chaînes. La longueur parallèle L_P traduira, elle, la longueur des portions rectilignes, pour une ou plusieurs chaînes bout-à-bout. Les dimensions moyennes des domaines pour nos échantillons de P3DDT sont $L_P = L_T = 14$ nm. Cette valeur est inférieure à la longueur de chaîne moyenne ($L_m = 18$ nm), en raison cette fois encore du taux de repliement élevé.

La limite d'un monodomaine est souvent floue, une même chaîne pouvant appartenir à plusieurs domaines voisins. L'interface entre ces zones «monocristallines» n'est donc plus un joint de grain classique, car elle pourra comporter un ou plusieurs repliements de chaînes établissant une connexion entre les domaines. Les joints de grains constituent des pièges pour les porteurs de charge et limitent sévèrement le transport électronique dans les matériaux [45, 46]. Leur atténuation par la présence de repliements de chaînes aux interfaces dans le cas des polymères, pourrait donc compenser leurs capacités d'organisation plus faibles. Des études comparant cristallinité et mobilité à effet de champ pour des chaînes de polythiophènes de poids moléculaires variés, montrent d'ailleurs que des zones cristallines peu étendues, mais connectées entre elles, sont préférables, à des structures plus régulières, présentant des joints de grains plus marqués [47–50]. Néanmoins les films de polymères restent semi-cristallins et leur performances en dispositif ne peuvent rivaliser avec celles des monocristaux de petites molécules. L'amélioration des propriétés cristallines de ces matériaux est donc un enjeu important.

3.1.2 Amélioration des propriétés cristallines

Dans le domaine de l'électronique polymère, les progrès significatifs ont souvent été initiés par l'augmentation de la cristallinité des matériaux [10, 39, 51]. Pour atteindre ce but, différentes approches peuvent être adoptées jouant sur les techniques de dépôt [52], la fonctionnalisation de la surface du substrat [53], l'ingénierie supramoléculaire [54] ou encore la mise en œuvre de recuits post-déposition [55, 56]. Dans ce dernier cas, les caractérisations indiquent une augmentation de la taille des domaines cristallins [3, 56]. Cependant, ni le processus selon lequel cette croissance s'opère, ni l'arrangement des chaînes de polymère à l'échelle locale n'ont pu être observés à notre connaissance.

Nous avons soumis nos monocouches de polymères à une série de recuits, et des images STM ont été réalisées après chacun d'entre eux, afin de visualiser leurs effets. La figure 3.4 présente deux de ces images correspondant à des recuits à 126°C (a) et 194°C (b) de l'échantillon que nous avons étudié au paragraphe précédent ($c \approx 8 \mu\text{g.mL}^{-1}$). En comparaison des figures 3.2(a) et 3.3(a), les monocouches ont ici un aspect beaucoup plus ordonné, qui va croissant avec la température de recuit. En particulier, la régularité observée sur l'image (b)

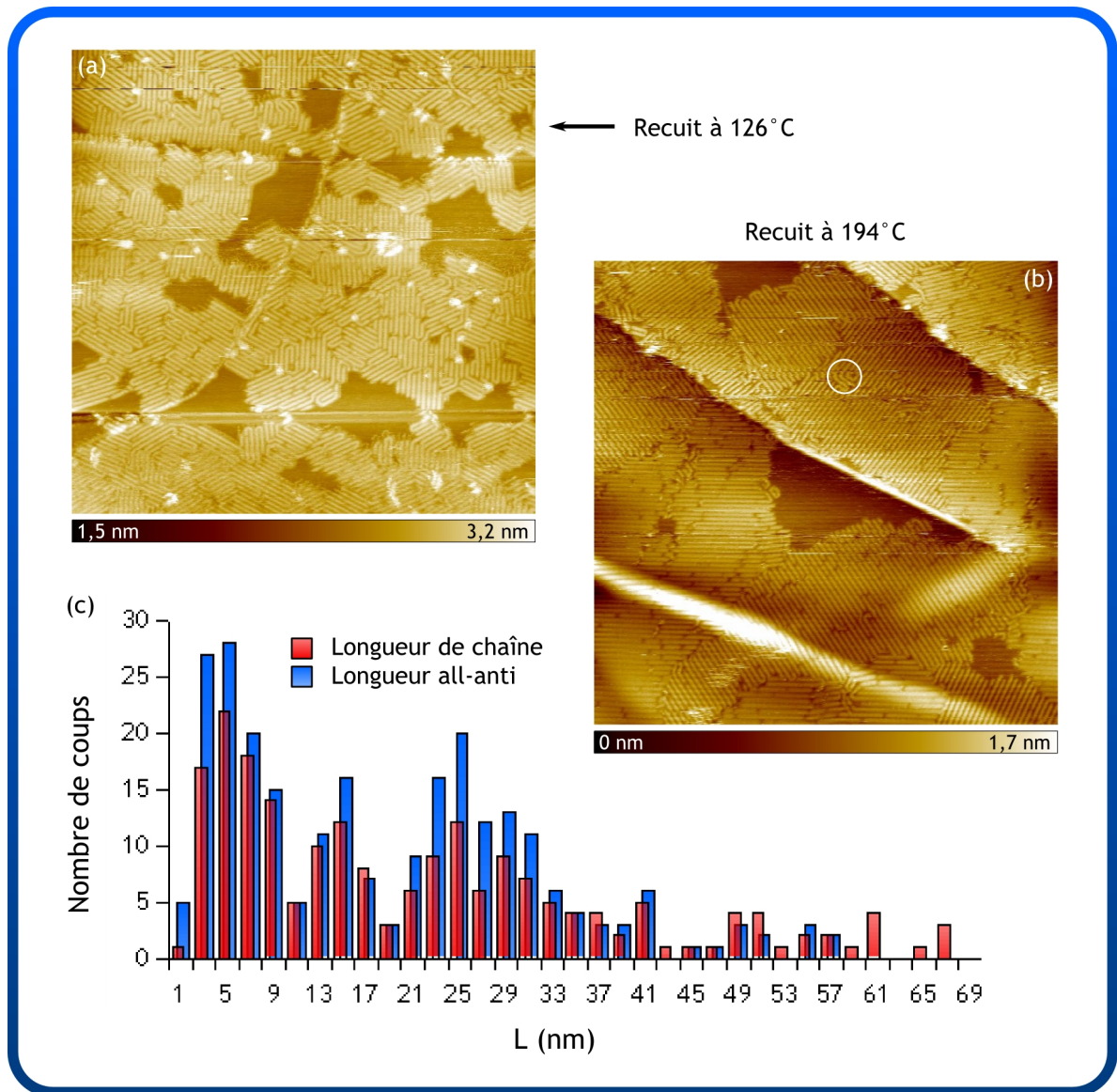


FIG. 3.4 *Évolution de la structure de la monocouche de P3DDT lors de recuits.* Images STM de la monocouche réalisée à partir d'une solution de concentration $8\mu\text{g.mL}^{-1}$ après recuit à 126°C (a) et à 194°C (b). Les deux images ont même taille, $200\times 200\text{ nm}$ et même résolution ($0,25\text{ nm/pixel}$), mais des points de consigne différents : $I_t = 1,5\text{ pA}$ et $V_g = 1,4\text{ V}$ pour (a) et $I_t = 1\text{ pA}$ et $V_g = 1,4\text{ V}$. Une zone, dans laquelle plusieurs repliements de chaîne à 90° sont visibles, a été encerclée en blanc sur l'image (b). (c) Histogrammes de répartition de la longueur des chaînes (rouge) et de la longueur all-anti (bleu) pour l'image (b).

est frappante.

L'augmentation de la cristallinité de la monocouche résulte principalement de deux phénomènes :

- d'une part, les chaînes de polymère se déplient, augmentant donc la longueur *all-anti* l_a

- mais aussi l'extension des monodomains dans la direction L_P ;
- d'autre part, la mobilité accrue des chaînes sur la surface leur permet de s'assembler côte-à-côte, pour faire croître les domaines cristallins dans la direction L_T .

Le dépliement des chaînes de polymère est évident sur les images. Afin de l'évaluer plus précisément, nous avons mesuré les longueurs de contour d'environ 200 chaînes de la figure 3.4(b) ainsi que les longueurs *all-anti* correspondantes. L'histogramme de la figure 3.4 rassemble ces valeurs et en permet la comparaison.

Des histogrammes rouges et bleus parfaitement superposés correspondraient à un dépliement total des chaînes. Si ce n'est pas le cas ici, la similarité des deux répartitions indique tout de même une majorité de chaînes rectilignes. L'évolution est frappante si l'on compare ce graphique à celui de la figure 3.3(c) dans lequel les deux histogrammes, alors très différents, traduisaient un taux de repliement élevé. Celui-ci, qui avait été évalué à 50% avant recuit, se voit réduit à 20% après le recuit à 194°C. La longueur maximale des segments *all-anti* a de plus été doublée : on a maintenant $l_{amax} = 17$ nm.

Le type de repliement observé sur les images a lui aussi évolué. En effet les repliements à 360° sont largement majoritaires (57%) tandis que ceux à 60° (5%) ont quasiment disparu. Les repliements à 120° sont quant à eux toujours présents dans une proportion de 23% et semblent principalement localisés aux interfaces entre domaines.

Plusieurs repliements à 90° ont aussi pu être relevés. De tels angles n'apparaissent qu'au sein de monodomains. Nous les avons attribués à des déviations locales de l'orientation de la chaîne par rapport à l'orientation principale du domaine, imposées par la configuration environnante.

Nous avons vu, au paragraphe précédent, que la conformation des cycles thiophènes le long d'un segment rectiligne, et dans le repliement de chaîne, était différente. Le dépliement d'une chaîne de polymère nécessite donc le basculement de la conformation *syn* vers une conformation *anti*. Des études récentes rapportent des changements de conformation, induits par STM [57–59], dans des molécules chirales adsorbées sur des substrats métalliques. Pour de telles molécules, le passage d'un isomère *syn* à un isomère *anti* met en jeu des mécanismes complexes, impliquant la rupture, puis la reformation de liaisons chimiques. Le cas de nos chaînes de polymère est beaucoup plus simple, un changement de conformation par rotation étant suffisant. De tels phénomènes se produisent souvent en solution, mais la présence de la surface dans notre cas inhibe la rotation des cycles thiophènes autour des liaisons C-C. Pour qu'il y ait dépliement, la chaîne doit donc s'écarter de la surface en se désorbant, au moins partiellement, pour gagner l'espace nécessaire à la rotation.

Si la diffusion [60, 61] ou la rotation [62, 63] de molécules sont communément observées et admises, la conformation intra-moléculaire est généralement considérée comme figée, une fois la molécule adsorbée [64]. La désorption de la molécule permettant la rotation autour d'une liaison C-C est en effet tenue pour peu probable, sans un apport d'énergie élevé.

Des changements de conformation spontanés ont récemment été observés pour toute une classe d'oligo-phénylène-éthynylènes [65, 66] dans des gammes de températures comprises entre 150K et 220K. Une étude dynamique de ces phénomènes montre que ceux-ci sont thermiquement activés, et concluent à une barrière d'activation d'environ 0,3 eV.

Le dépliement de chaînes de polymère n'a jamais été observé de manière spontanée à température ambiante. Bien entendu, le changement de conformation nécessite, dans ce cas, la désorption d'une plus grande partie de la molécule, ce qui le rend certainement plus coûteux

et explique qu'il n'apparaisse que lors de recuits. De plus, la chaîne de polymère est stabilisée dans sa conformation par l'assemblage, et son dépliement requiert probablement un réagencement des molécules avoisinantes, facilité à haute température.

Dans le cas des oligo-phenylène-éthynylènes, les deux conformations sont suffisamment proches en énergie pour que des transitions de l'une à l'autre surviennent régulièrement, y compris dans un système thermodynamiquement stable. Au contraire dans les monocouches de P3DDT, une conformation semble favorisée par rapport à l'autre. La diminution de la proportion de chaînes repliées après recuit indique, en effet, que le taux de conversion *syn-anti* est beaucoup plus élevé que le taux de conversion *anti-syn*. La conformation *all-anti* apparaît donc comme la plus stable.

Afin d'illustrer cela, considérons deux chaînes de P3DDT de même longueur, adsorbées sur la surface du graphite, l'une en conformation *all-anti*, l'autre présentant un repliement de chaîne. On se place ici dans le cas particulier d'un repliement de chaîne à 360° pour lequel 8 cycles thiophènes sont en conformation *syn* [22].

L'énergie d'une chaîne de polymère dans la monocouche s'écrit comme suit :

$$E_{tot} = E_{mol} + E_{mol-substrat} + E_{mol-mol} \quad (3.1)$$

E_{mol} est l'énergie intrinsèque de la molécule et répercute les déformations subies par celle-ci dans l'assemblage. $E_{mol-substrat}$ représente l'énergie d'adsorption sur le substrat. Elle comporte deux termes, l'un lié à l'adsorption des cycles thiophènes sur le graphite, l'autre liée à celle des chaînes dodécyles. Étant donnée la très forte délocalisation des électrons dans le plan de graphène, cette énergie d'adsorption est indépendante de la position et de l'orientation de la molécule sur le substrat. Enfin $E_{mol-mol}$ correspond à l'énergie d'interaction avec les autres molécules de la monocouche. Ici les interactions principales prennent la forme d'interactions de Van der Waals entre les chaînes dodécyles. L'énergie minimale est obtenue pour une interdigitation totale des groupements alkyls.

La conformation des molécules sur la surface n'étant pas connue de manière exacte (en particulier la question de la compression de l'unité de répétition «bithiophène» est toujours ouverte [22, 36]), il est difficile d'établir un bilan énergétique quantitatif pour nos deux chaînes de polymère. Nous avons donc opté pour une étude comparative.

Les modélisations ont montré que le repliement de chaîne n'entraînait qu'une déformation négligeable des liaisons [22]. E_{mol} dépend donc uniquement de la déformation éventuelle liée à l'adsorption et sera identique pour les deux chaînes. De la même manière, les énergies d'adsorption des deux molécules sont égales, puisque celles-ci comptent le même nombre de cycles thiophènes et de chaînes dodécyles adsorbés. En revanche, l'interaction $E_{mol-mol}$ n'est pas équivalente dans les deux conformations. En effet, les chaînes dodécyles des cycles thiophènes participant au repliement ne peuvent être interdigitées. Par rapport à la chaîne repliée, la chaîne de polymère en conformation *all-anti* sera donc plus stable. Des études rapportent une énergie d'interaction de 0,05 eV environ par groupement CH_2 interdigité [67]. Les groupements dodécyles comportant 12 unités CH_2 en interdigitation, on comptabilise une énergie de 0,6 eV par chaîne alkyle, ce qui nous donne une différence d'énergie de 4,8 eV entre une chaîne linéaire et une chaîne de polymère présentant un repliement à 360° . Pour passer d'un état à

l'autre, la chaîne doit franchir une barrière d'énergie correspondant à la désorption des cycles thiophènes et des groupements dodécyles, la perte d'énergie causée par la disparition momentanée de l'interdigitation et la rotation de 8 cycles thiophènes autour d'une liaison C-C. La hauteur de cette barrière est difficile à estimer car on ne peut pas prédire combien de cycles thiophènes et de chaînes dodécyles doivent se désorber pour permettre la rotation. Néanmoins la différence d'énergie élevée entre les deux conformations indique que la barrière d'activation est beaucoup plus importante pour une transition *anti-syn*, que pour une transition *syn-anti*. Une fois dépliée, la chaîne de polymère, stabilisée par l'interdigitation des groupements alkyls, subira rarement la transformation inverse, ce qui explique l'augmentation des longueurs *all-anti*. Dans le cas des oligo-phénylène-éthynylènes, une différence de 0,04 eV avait été déterminée entre la conformation *syn* et la conformation *anti*. Cette valeur, bien qu'elle favorise une transition par rapport à l'autre, est suffisamment faible pour que les deux transitions se produisent, et explique donc la dynamique observée.

Le dépliement des chaînes de polymère s'intègre dans un processus général d'extension des monodomains. L'évolution en fonction de la température de recuit, des dimensions L_T et L_P , par lesquelles nous avons défini la taille de nos domaines, a été tracée sur la figure 3.5. En plus des valeurs relevées pour l'échantillon que nous avons étudié jusqu'ici (Figure 3.5(a), $c \approx 8 \mu\text{g.mL}^{-1}$), un second jeu de mesures, correspondant à un échantillon sur lequel les données sont plus complètes, a été ajouté (Figure 3.5(b)). Pour ce deuxième échantillon, le polymère a été déposé suivant la méthode décrite au chapitre 1, mais à partir d'une solution plus concentrée : $c \approx 24 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Des images du film ainsi formé sont données un peu plus loin (Figure 3.9). Afin de différencier ces échantillons plus facilement au cours de la discussion qui va suivre, nous les désignerons par E8 et E24.

La comparaison des courbes obtenues pour chaque échantillon montre que la croissance des monodomains est influencée par le taux de couverture. En effet pour une même température de recuit T_r , les monodomains de E8 sont plus larges que ceux de E24 (Figures 3.5(c) et 3.5(d)), l'écart entre les deux échantillons s'accroissant pour les hautes valeurs de T_r . La dépendance indirecte de la diffusion des chaînes de polymère, au taux de couverture, est une cause possible de ce phénomène. Pour l'échantillon E8, le taux de couverture de 0,75 monocouches laisse de nombreux espaces vacants, dans lesquels les molécules pourront se déplacer. Au contraire, sur l'échantillon E24 le graphite est entièrement couvert de polymère. Une molécule, même si elle possède l'énergie nécessaire à sa diffusion, ne circulera pas librement si l'espace environnant est déjà occupé par d'autres molécules. Le taux de couverture élevé freine donc la mobilité du polymère en surface. Outre l'extension des domaines lors des recuits, cela se traduit sur l'organisation de la monocouche lors du dépôt : les monodomains de E24 avant recuit sont plus petits que ceux de E8, les chaînes ne disposant pas d'un espace suffisant pour former des monodomains étendus.

Bien que la vitesse de croissance varie, les deux échantillons affichent une tendance d'évolution identique, qui semble suivre une loi exponentielle. On constate dans les deux cas, un accroissement de la dimension L_T nettement supérieur à celui de L_P , mettant en évidence une direction d'expansion privilégiée. Au vu de l'anisotropie des monodomains, cette inhomogénéité est tout à fait compréhensible. En effet L_T et L_P correspondent à deux phénomènes distincts, l'un exprimant la capacité des chaînes à s'assembler côte-à-côte, l'autre la longueur sur laquelle une conformation *all-anti* est conservée, que cela s'étende sur une ou plusieurs

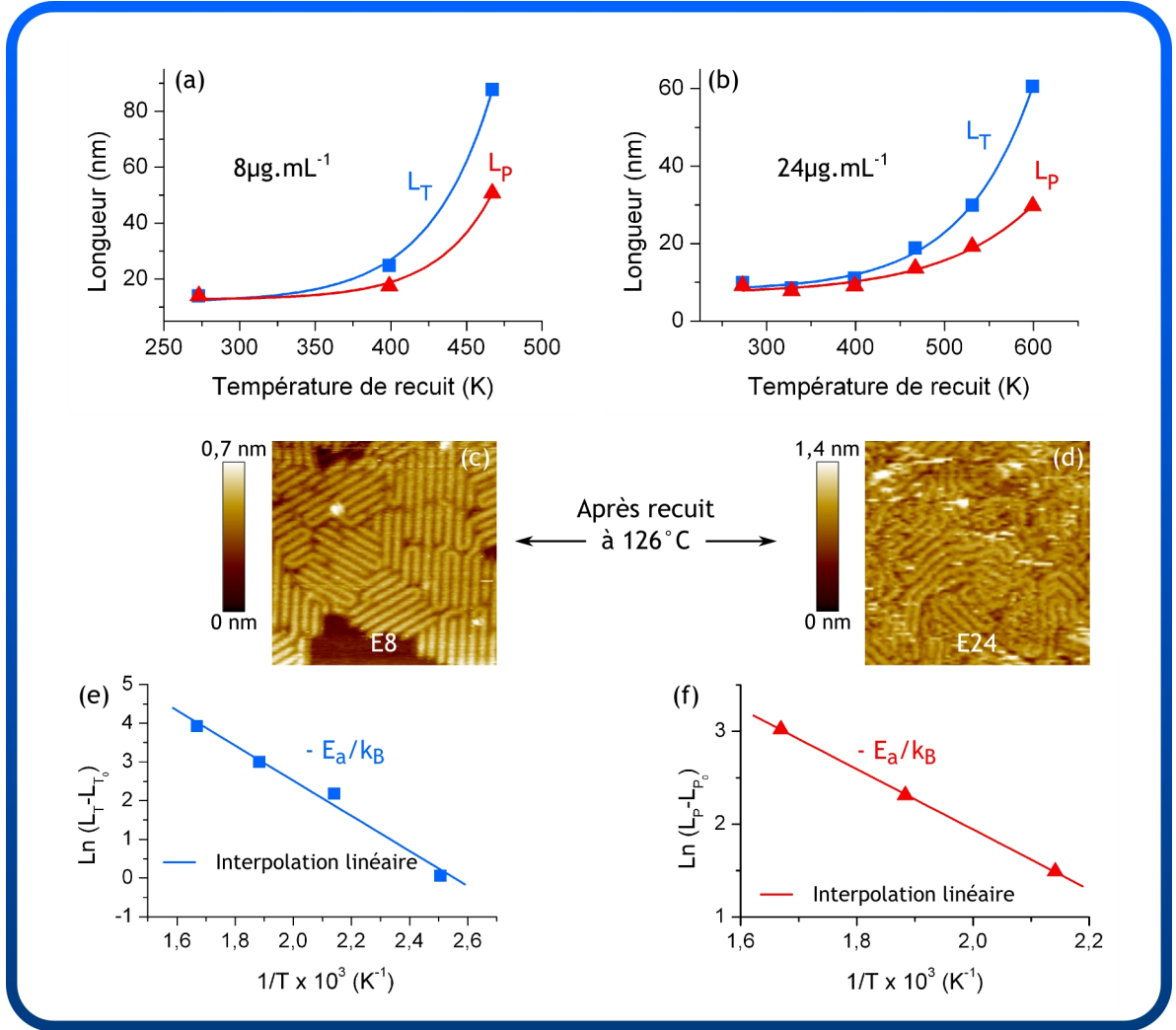


FIG. 3.5 *Extension des monodomaines de P3DDT lors de recuits.* (a) Évolution de L_T (carrés) et L_P (triangles) pour un échantillon réalisé à partir d'une solution de concentration $c \approx 8 \mu\text{g.mL}^{-1}$. (b) Évolution de L_T (carrés) et L_P (triangles) pour un échantillon réalisé à partir d'une solution de concentration $c \approx 24 \mu\text{g.mL}^{-1}$ pour lequel les données sont plus complètes. Les points de mesure (carrés ou triangles) ont pu être interpolés par des exponentielles (lignes continues). (c) et (d) correspondent à deux images 50×50 nm acquises après recuit à 126°C sur E8 et E24 respectivement. La résolution de (c) est supérieure à celle de (d) : $0,25$ nm/pixels contre $0,50$ nm/pixels. On donne comme point de consignes : (c) $I_t = 1,5$ pA et $V_g = 1,4$ V ; (d) $I_t = 1$ pA et $V_g = 1,3$ V. (e) $\ln(L_T - L_{T_0})$ en fonction de $1/T$ pour l'échantillon correspondant à $c \approx 24 \mu\text{g.mL}^{-1}$. L_{T_0} est la dimension des domaines dans la direction transverse avant recuit. Une régression linéaire a pu être faite sur les points de mesure et a été tracée en bleu. Sa pente donne accès à l'énergie d'activation E_a de la croissance suivant L_T . Le graphique (f) donne les mêmes informations pour L_P , L_{P_0} étant la dimension parallèle initiale des domaines.

chaînes. Les mécanismes mis en jeu pour faire croître un domaine dans l'une ou l'autre de ces directions sont donc différents.

L'extension suivant la direction L_T résulte de l'adjonction de nouvelles chaînes de polymère parallèles en bord de domaine. L'assemblage de deux chaînes de polymère côte-à-côte implique l'interdigitation de leur groupements dodécyles, ce qui, nous l'avons vu dans le cas du repliement de chaîne, a un effet fortement stabilisant. La croissance suivant la direction L_T est donc favorisée par l'interdigitation des chaînes et requiert uniquement des molécules mobiles, capables de venir s'intégrer aux domaines.

L'évolution de L_T avec la température peut être approximée par une loi exponentielle, indiquant qu'il s'agit d'un processus thermiquement activé. Ceci est parfaitement cohérent avec notre interprétation du phénomène de croissance, selon laquelle, la diffusion des molécules, qui suit elle-même une loi d'Arrhénius, est le facteur limitant l'extension des domaines suivant L_T . En traçant le logarithme népérien de l'accroissement de L_T en fonction de $1/T$ pour E24, on obtient une droite dont on peut extraire l'énergie d'activation de l'extension des domaines dans la direction L_T : $E_a = 0,39 \text{ eV}$. En raison de la complexité du système, cette valeur ne peut être directement assimilée à une barrière de diffusion des molécules, mais elle y est probablement fortement apparentée.

La croissance suivant L_P relève, quant à elle, de mécanismes à la fois plus divers et plus complexes. Le dépliage des chaînes de polymère, accroît la longueur *all-anti*, et constitue donc, de manière évidente, l'un d'eux. Or celui-ci, nous l'avons vu, nécessite une désorption partielle de la chaîne, certainement plus coûteuse en énergie que la diffusion en surface. La barrière d'activation plus élevée dans ce cas freine donc, dans un premier temps, l'extension de L_P par rapport à celle de L_T . De plus, ce mécanisme d'accroissement des domaines est intrinsèquement limité par la longueur des chaînes de polymère. Il cessera une fois les chaînes totalement dépliées.

Les valeurs maximales obtenues pour L_P sur les deux échantillons sont néanmoins largement supérieures à la longueur moyenne des chaînes. Il existe donc un second mécanisme de croissance, non limité par la dimension des chaînes : l'assemblage des chaînes bout-à-bout. Celui-ci ne requiert, comme l'assemblage côte-à-côte, que la mobilité du polymère en surface. Cependant, il est moins favorisé par les interactions inter-chaînes et se produira donc plus rarement. En effet, deux chaînes de polymère assemblées bout-à-bout et isolées, n'interagissent que faiblement et ne sont pas stabilisées l'une par rapport à l'autre. En l'absence d'une troisième chaîne avec laquelle les deux premières puissent s'interdigiter, la configuration bout-à-bout ne sera pas maintenue et les deux chaînes continueront à diffuser chacune de leur côté. L'assemblage doit donc être assisté par une troisième chaîne de polymère, ce qui restreint les conditions dans lesquelles il sera possible et le rend plus rare.

Comme précédemment pour L_T , la croissance exponentielle de la dimension L_P avec la température de recuit, indique un phénomène thermiquement activé. La courbe $\ln(L_P - L_{P_0}) = f(1/T)$ de la figure 3.5(f) permet de déterminer une énergie d'activation de 0,28 eV, inférieure à celle trouvée pour L_T . Si on leur attribue la même signification, l'extension des domaines devrait donc se faire plus facilement dans la direction parallèle que dans la direction transverse. Or cela va à l'encontre de nos observations. À ce jour, nous ne pouvons expliquer cette incohérence. La dualité des mécanismes de croissance rend, en effet, l'interprétation de l'énergie d'activation beaucoup plus difficile dans le cas de L_P . Des modélisations de dynamique moléculaire pourraient permettre d'aller plus loin, mais risqueraient d'être très lourdes à mettre en œuvre en raison de la complexité de nos systèmes.

Nous avons donc montré au cours de ces paragraphes qu'un système initialement peu

organisé en raison de sa polydispersité et de son poids moléculaire élevé, pouvait s'ordonner de manière considérable sous l'effet des recuits. Les domaines obtenus, dont les dimensions peuvent atteindre 90 nm pour L_T et 60 nm pour L_P , sont interconnectés par des repliements de chaînes et cumulent donc les avantages liés aux monocristaux et aux systèmes percolants. L'amélioration des propriétés cristallines résulte à la fois du dépliement des chaînes de polymère et de l'extension générale des domaines monocristallins, les deux phénomènes étant motivés par l'interdigitation des groupement alkyles. Le rôle prédominant de ces interactions est d'autant plus intéressant qu'il ne limite pas ces propriétés organisationnelles aux polythiophènes, mais ouvre au contraire des perspectives de structuration pour de nombreux polymères.

3.2 Du 2D vers le 3D

Nous nous sommes concentrés jusqu'ici sur l'étude de la structure de monocouches de P3DDT déposées sur HOPG ainsi que des paramètres permettant de contrôler son organisation. Ces monocouches, si elles permettent une visualisation des chaînes de polymère et de leurs conformations, limitent les investigations aux interactions dans la direction a (voir Figure 3.1). Or les interactions entre chaînes de polymère côte-à-côte, si elle sont très importantes d'un point de vue structurel, ont peu d'influence sur les propriétés électroniques. Au contraire, il a été montré que des chaînes empilées les unes sur les autres, de par le recouvrement de leurs orbitales π (π -stacking), formaient un canal de conduction dans lequel le transport s'effectue suivant la normale au plan aromatique des chaînes [39].

Nous décrivons dans cette section, la formation d'une deuxième couche de polymère sur la première. Les chaînes initialement désorganisées, vont pouvoir être structurées en augmentant le taux de couverture et en procédant à des recuits. Deux conformations particulières apparaissent alors pour les chaînes de la deuxième couche, l'une d'entre elles correspondant à une configuration de π -stacking.

3.2.1 Une deuxième couche partiellement nucléée

Les prémices d'une deuxième couche apparaissent sur les échantillons de type E8 (concentration de la solution d'origine $c \approx 8 \mu\text{g.mL}^{-1}$) alors même que la monocouche est incomplète. Elle se présente, en raison de son faible taux de couverture ($\theta < 2\%$), sous forme de chaînes isolées, comme on peut le voir sur la figure 3.6(a). Sur cette image, les cercles en pointillés signalent les chaînes appartenant à la première et à la seconde couche, que nous désignerons par P1 et P2, respectivement, pour plus de commodité.

L'aspect des chaînes P2 est très différent de celui de P1, lequel alternait les sections droites et les repliements à 60° , 120° et 360° . Ces angles caractéristiques semblent avoir disparu pour P2 qui se replie de manière aléatoire. De même, les segments droits, bien qu'existants, ne sont plus aussi rectilignes et semblent dus au hasard, plus qu'à une épitaxie sur le polymère. Enfin l'orientation des chaînes est elle aussi disparate. Si certaines d'entre elles semblent parallèles aux chaînes P1 sous-jacentes, la plupart les croisent, sans qu'il apparaisse de tendance générale à l'orientation. Dans l'ensemble, leur aspect évoque celui de chaînes de P3HT déposées, par vanne pulsée, sur une surface de silicium hydrogéné, avec laquelle elles n'ont aucune relation d'épitaxie [27, 28]. Nos observations semblent donc indiquer que cette relation n'existe pas non plus entre les couches P2 et P1, bien qu'il faille tempérer cet avis en raison du faible taux de couverture de P2. Les molécules trop peu nombreuses ne peuvent se stabiliser les unes par

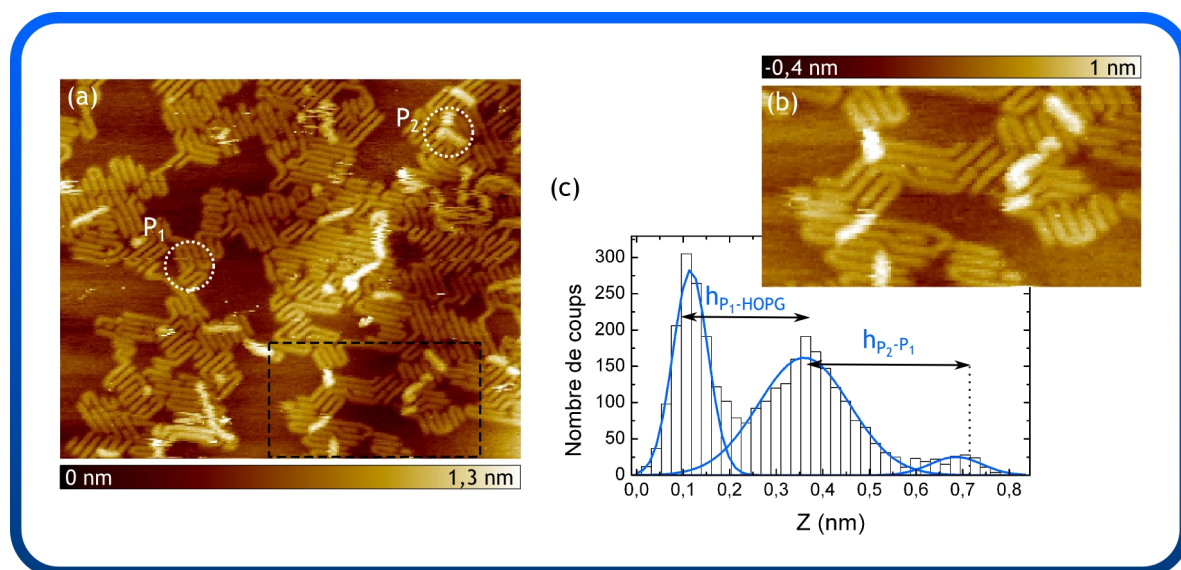


FIG. 3.6 *Chaînes isolées d'une deuxième couche partiellement nucléée.* (a) Image STM de 150×123 nm (300×247 pixels) d'une monocouche de P3DDT sur HOPG. $I_t = 2,5$ pA et $V_g = 1,4$ V. Les chaînes de polymère appartenant à la monocouche ou à la deuxième couche sont désignées par P_1 et P_2 respectivement. (b) Agrandissement de la zone délimitée par un rectangle en pointillés noirs sur (a). (c) Histogramme de hauteur obtenu sur une zone similaire à (b).

rapport aux autres et la structuration de la couche est donc compromise.

Les hauteurs d'empilement de P_1 sur HOPG et P_2 sur P_1 ont été déterminées à partir d'une vingtaine d'histogrammes, similaires à celui donné en exemple sur la figure 3.6(c) :

$$h_{P1-HOPG} = 0,24 \pm 0,04 \text{ nm}$$

$$h_{P2-P1} = 0,29 \pm 0,05 \text{ nm}$$

Comme pour les chaînes P_1 , la hauteur d'empilement obtenue pour P_2 est inférieure à la valeur attendue de 0,38 nm, correspondant à des cycles thiophènes en interaction de π -stacking. Elle montre néanmoins que les molécules sont bien en conformation plane. L'écart observé est probablement dû à une contribution électronique importante dans les deux cas, alors qu'une variation des propriétés électroniques de P_1 à P_2 pourrait être à l'origine de la différence entre $h_{P1-HOPG}$ et h_{P1-P2} . Nous aurons l'occasion de rediscuter ce dernier point au chapitre suivant.

3.2.2 Croissance 3D

L'échantillon principalement étudié jusqu'ici (déposé à partir d'une solution de concentration $c \approx 8 \mu\text{g.mL}^{-1}$) ne présente qu'un faible taux de couverture pour la deuxième couche. En conséquence, celle-ci apparaît sous forme de chaînes isolées non structurées, ce qui nous le verrons au chapitre suivant, limite les investigations spectroscopiques. Afin de pouvoir observer une structuration éventuelle de P_2 , nous avons donc augmenté le taux de couverture des échantillons, et soumis ceux-ci à des recuits, pour faciliter l'auto-organisation. Dans ce

paragraphe, nous traiterons uniquement le phénomène de croissance 3D, en nous intéressant dans un premier temps au mode de croissance, puis à l'évolution du taux de couverture avec la concentration de la solution initiale. La structuration de la deuxième couche sera, quant à elle, abordée au paragraphe suivant.

Modes de croissance

Les modèles atomiques de Franck-Van der Merwe, Stranski-Krastanov ou Volmer-Weber, sont généralement utilisés pour décrire la croissance épitaxiale de surfaces solides. Leur emploi dans le cas de systèmes organiques est néanmoins délicat. De nombreux paramètres, tels que la complexité de l'interaction molécule-substrat, les degrés de liberté internes des molécules, ou leur orientation par rapport à la surface, non-pertinents dans le cas d'atomes, sont en effet négligés, ce qui rend la description incomplète. Le cas de molécules déposées par voie solution, dans lequel un nouveau paramètre, la vitesse d'évaporation du solvant, apparaît, s'éloigne encore de ces modèles. Aussi discuterons nous de la croissance de nos monocouches de manière purement phénoménologique sans nous appuyer sur ce cadre habituel.

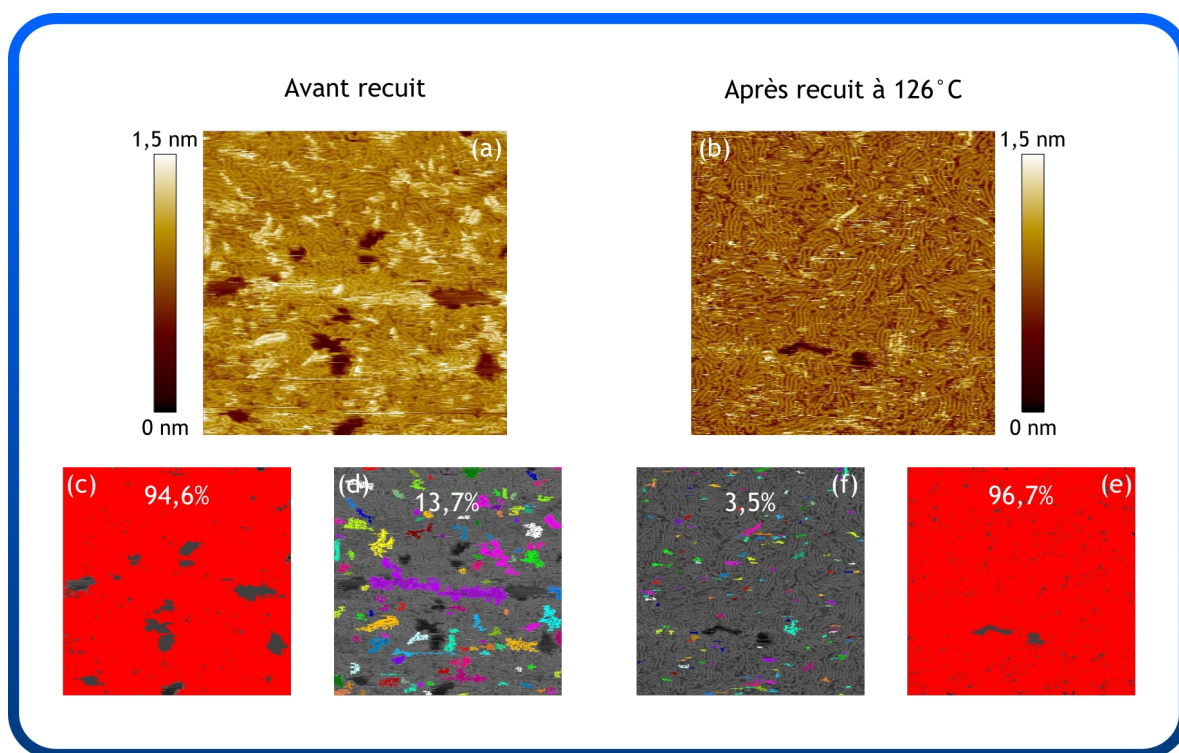


FIG. 3.7 Mode de croissance du P3DDT. (a) Image STM de 150×150 nm (500×500 pixels) d'une monocouche de P3DDT sur HOPG obtenue par dépôt d'une goutte de solution de concentration $c \approx 14 \mu\text{g.mL}^{-1}$. $I_t = 1$ pA et $V_g = 1,4$ V. (b) Image de la même monocouche après recuit à 126°C . Les dimensions de l'image sont identiques, mais la résolution est légèrement inférieure (450×450 pixels) et les paramètres d'acquisition différents ($I_t = 0,9$ pA et $V_g = 1,4$ V). (c) et (d) sont les résultats d'analyses de surface visant à déterminer le taux de couverture de P1 et P2, respectivement, pour l'image (a). (e) et (f) donnent les mêmes résultats pour l'image (b).

Jusqu'à présent, en raison de la formation préférentielle d'une monocouche, nous supposons un mode de croissance couche-par-couche, dans lequel la couche n n'apparaît qu'une fois la couche $(n - 1)$ complète. Les chaînes P2 observées sur nos échantillons, simultanément avec une monocouche incomplète, nous incitent à reconsidérer ce modèle. Il est possible que la croissance s'initie par un mode couche-par-couche, mais dérive au-delà d'une certaine épaisseur vers une croissance par îlots.

Afin de statuer sur le mode de croissance, il faut considérer des systèmes à l'équilibre thermodynamique. Or la méthode de dépôt utilisée, ne garantit pas que ce soit le cas de nos échantillons. En effet, l'évaporation rapide du solvant, laisse peu de temps aux molécules pour s'arranger selon la configuration la plus stable. Notamment, si on considère que les molécules sont à peu près figées une fois à l'air, il est possible que les chaînes P2 ne disposent pas d'une mobilité suffisante lors du dépôt pour «descendre» de la monocouche et venir s'adsorber sur le graphite. Lorsque les échantillons sont soumis à des recuits, les chaînes de polymère diffusent à nouveau en surface et le système peut évoluer vers son état d'équilibre thermodynamique. La détermination du taux de couverture après recuit est donc beaucoup plus fiable.

Les figures 3.7(a) et 3.7(b) montrent des images STM obtenues, avant (a) et après recuit à 126°C (b), sur une monocouche de P3DDT déposée à partir d'une solution de concentration $c \approx 14 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Cet échantillon a été choisi pour illustrer la variation du taux de couverture après recuit, car elle y est particulièrement visible. On part en effet d'une configuration initiale particulière dans laquelle la monocouche est presque complète ($\theta_1 \approx 93,7\%$), mais présente encore quelques trous de graphite. Pour leur part, les nombreuses chaînes P2 atteignent un taux de couverture $\theta_2 \approx 10,5\%$. Après recuit à 126°C, les chaînes P1 occupent la quasi totalité de la surface, alors que les chaînes de deuxième couche se font rares. On obtient pour les deux monocouches $\theta_1 = 98,4\%$ et $\theta_2 = 4,5\%$ respectivement. La variation des taux de couverture (+4,7% pour P1 et -6% pour P2) indique un transfert des chaînes de la deuxième couche vers la monocouche, sous l'effet de recuit. Le mode de croissance favorise donc la complétion de la monocouche avant que s'initie la formation de la couche suivante.

Augmentation du taux de couverture

La quantité de matière déposée sur la surface de graphite a été accrue en augmentant la concentration des solutions prélevées, la méthode de dépôt restant identique. Trois échantillons ont été réalisés, correspondant à des concentrations de départ de $8 \mu\text{g.mL}^{-1}$, $14 \mu\text{g.mL}^{-1}$ et $24 \mu\text{g.mL}^{-1}$, et nous les désignerons par E8, E14 et E24 respectivement.

Les images STM acquises sur ces trois échantillons, ont été soumises à des analyses de grains, desquelles un taux de couverture a pu être extrait. Celui-ci a été établi de manière statistique, à partir de plusieurs images, relevées après recuit, sur des films de polymère à l'équilibre thermodynamique. Les valeurs ainsi obtenues ont été reportées dans le graphique de la figure 3.8(a) en fonction de la concentration de la solution de départ. On donne pour E8, E14 et E24, 0,8, 1 et 1,3 monocouches respectivement.

Bien qu'il semble suivre une évolution linéaire, le taux de couverture n'est pas proportionnel à la concentration. De E8 à E24, la concentration triplée, donne lieu à une augmentation du taux de couverture de 0,5 monocouches seulement, ce qui ne correspond même pas à une épaisseur double. Un calcul de regression linéaire montre de plus que la droite interpolant nos

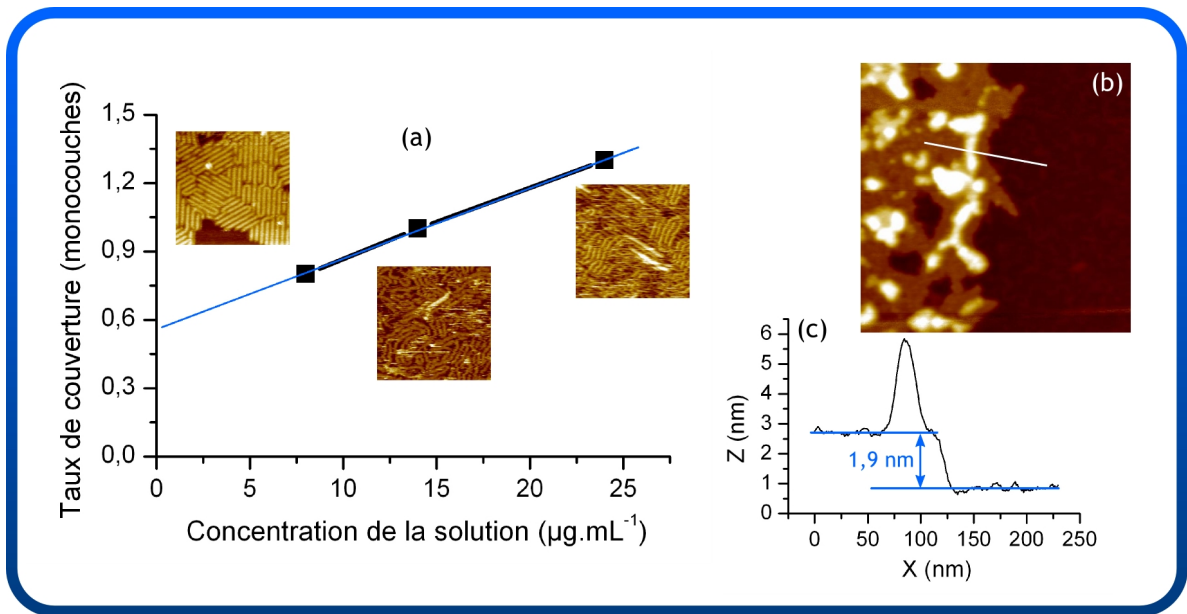


FIG. 3.8 *Augmentation du taux de couverture avec la concentration.* (a) Évolution du taux de couverture de l'échantillon avec la concentration de la solution mère. (b) Image FM-AFM de 500×500 nm (500×500 pixels) de la surface de E24, montrant une zone d'accumulation du polymère. $\Delta f = -10$ Hz et $A_{vib} = 0,1$ V. Le profil (c) correspond à la ligne tracée sur l'image (b) et indique une variation de hauteur importante entre la zone normale (sombre), où le taux de couverture du P3DDT est de 1,3 monocouches, et la zone d'accumulation (brillante).

mesures ne passe pas par l'origine. La portion de courbe observée n'est donc pas représentative de l'évolution générale, qui n'est apparemment pas linéaire. Elle est cependant suffisante pour montrer que la répartition du polymère en surface est inhomogène. Si on a bien formation d'un film de polymère, correspondant au taux de couverture que nous avons calculé, sur la majorité de la surface, il doit exister des points d'accumulation du matériau restant. De telles zones n'ont jamais pu être observées par STM, probablement en raison d'une faible capacité conductrice, mais certaines images obtenues en FM-AFM semblent confirmer notre hypothèse (voir figure 3.8(b)).

3.2.3 Structuration de la deuxième couche

Parmi les trois échantillons étudiés, seul E24 possède un taux de couverture suffisant pour observer la structuration d'une deuxième couche. Comme on peut le voir sur la figure 3.9, cet échantillon présente une première monocouche complète mais aussi de nombreuses chaînes P2, les deux couches étant peu ordonnées avant recuit. Les chaînes P1, parfaitement résolues, affichent un taux de repliement élevé, les angles de repliement étant quelconques et ne reproduisant plus la symétrie du substrat. Cette faible structuration des chaînes, résulte du taux de couverture important de la première couche qui laisse peu d'espace au polymère pour s'agencer dans la configuration la plus stable. Au lieu de cela, les chaînes adoptent des conformations plus sinueuses afin de s'insérer au mieux dans le motif environnant. La rareté des segments *all-anti* qui en découle, inhibe la formation de monodomains, alors moins nombreux et de

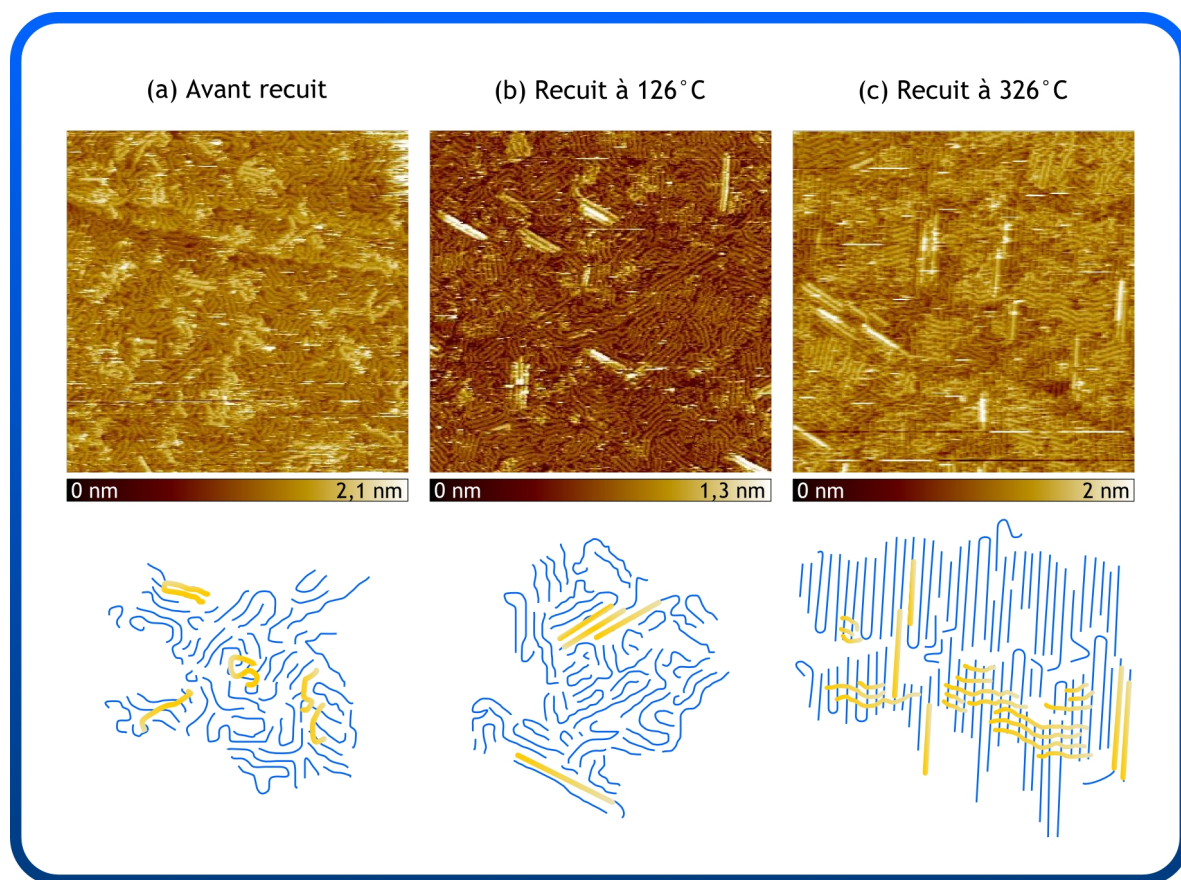


FIG. 3.9 Structuration d'une deuxième couche de polymère par recuit. (a) Image STM de la monocouche de P3DDT de E24 avant recuit. (b) et (c) illustrent les deux étapes de structuration de P2 après recuit à 126°C (b) et 326°C (c). Les trois images sont de mêmes dimensions (150×150 nm) et possèdent des résolutions équivalentes (0,4nm/pixel pour (a) et 0,5nm/pixel pour (b) et (c)). Les paramètres de balayage sont : (a) $I_t = 0,8 \text{ pA}$ et $V_g = 1,4 \text{ V}$, (b) $I_t = 1 \text{ pA}$ et $V_g = 1,3 \text{ V}$, (c) $I_t = 1 \text{ pA}$ et $V_g = 1,4 \text{ V}$.

plus petites dimensions, comme nous l'avons vu plus haut. Malgré ou en raison de leur taux de couverture plus faible, les chaînes P2 sont elles aussi peu structurées. Leur aspect est très similaire à celui de la deuxième couche partiellement nucléée de E8, l'augmentation du taux de couverture ne semblant pas suffisante pour induire, à elle seule, une organisation. Les contours, souvent brouillés, de ces chaînes, indiquent qu'elles sont affectées par le balayage de la pointe et donc probablement mobiles sur P1. Ceci, ainsi que l'absence de structuration induite par la première monocouche, laisse présager d'interactions faibles entre P1 et P2 à ce stade.

Après recuit à 126°C, les premiers signes d'organisation apparaissent (figure 3.9(b)). D'une part la monocouche s'ordonne : des monodomaines plus importants se forment et l'on retrouve la symétrie hexagonale sur les transformées de Fourier (non montré ici). D'autre part des chaînes P2 se stabilisent sur la monocouche. Elles adoptent majoritairement une conformation *all-anti* et s'alignent sur les chaînes P1 sous-jacentes, reproduisant donc leur symétrie. Si on distingue à présent ces chaînes de manière très nette, des zones brouillées persistent, correspondant probablement à du polymère resté mobile et balayé par la pointe. Seulement une

partie du matériau P2 est donc stabilisée pour cette température de recuit, ce que confirme la figure 3.9(c). Cette dernière image, acquise après recuit à 326°C, affiche un taux de couverture θ_2 d'environ 30% alors qu'il était de 12% pour l'image (b). Le recuit à 326°C permet donc de stabiliser une plus grande proportion des chaînes. Il correspond au degré d'organisation le plus élevé, les recuits à des températures supérieures conduisant à une dégradation du film.

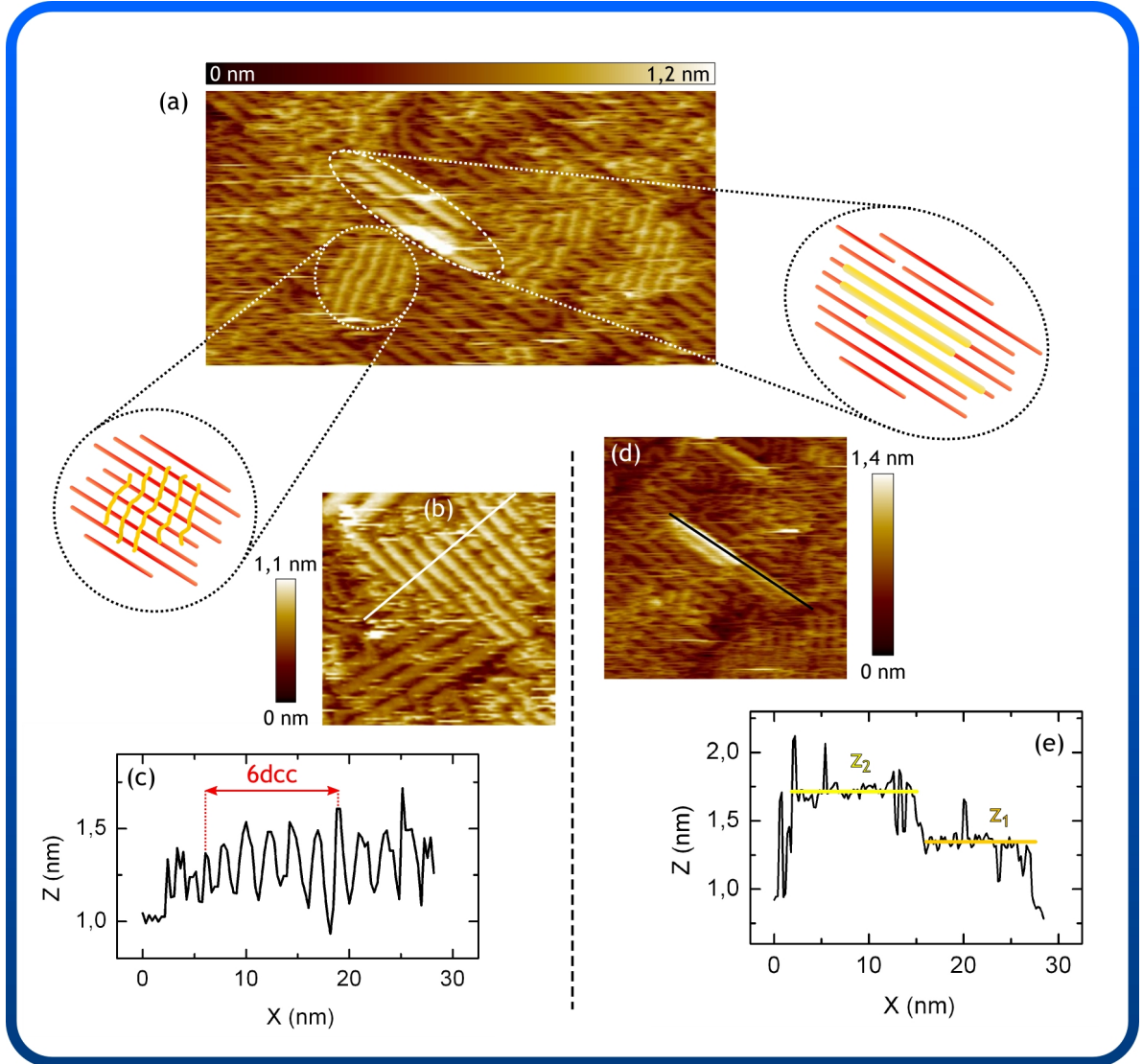


FIG. 3.10 *Structure de la couche P2.* (a) Image STM (74×40 nm, 370×200 pixels) de E24 après recuit à 326°C, montrant les deux orientations possibles des chaînes P2 par rapport au monodomaine de P1 sous-jacent. $I_t = 1$ pA et $V_g = 1,4$ V. (b) Monodomaine de chaînes P2 en orientation transverse. La taille de l'image est de 33×33 nm avec une résolution de 110×110 pixels et les paramètres de balayage : $I_t = 1$ pA et $V_g = 1,4$ V. Un profil de hauteur a été tracé (ligne blanche) afin de déterminer la distance interchaîne d_{cc} (c). (d) Chaîne P2 isolée en orientation parallèle. Image de 40×40 nm et 200×200 pixels correspondant à un point de consigne $I_t = 1$ pA et $V_g = 1,4$ V. Le profil (e) traduit la variation d'intensité le long de la chaîne en terme de hauteur.

La figure 3.9(c) montre que les chaînes P2 s'agencent suivant deux types de structures, que nous avons mises en évidence sur l'image (a) de la figure 3.10. Le niveau d'intensité similaire pour toutes les chaînes indique une orientation identique par rapport à la surface, que la hauteur h_{P2-P1} de 0,30 nm établi comme plane. Les deux structures se distinguent donc principalement par l'orientation des chaînes par rapport au domaine de P1 sous-jacent, les autres différences découlant de cette caractéristique.

Dans la première structure (partie droite de la figure 3.10), les chaînes sont parallèles au domaine P1 qui les supporte. Elles sont le plus souvent en conformation *all-anti* et restent relativement isolées : bien que l'on trouve des chaînes côte-à-côte, certaines associations comportant jusqu'à quatre chaînes, aucun domaine plus étendu n'a pu être observé. La stabilité de chaînes isolées prouve l'existence d'une interaction forte avec la première monocouche, permettant d'ancrer les molécules sur la surface. D'autre part, la conformation des chaînes favorise le recouvrement de leurs orbitales π , ce qui nous amène à conclure que leur organisation est certainement promue par π -stacking avec les chaînes P1.

Au contraire, dans la seconde structure (partie gauche de la figure 3.10), les chaînes n'apparaissent que très rarement seules et s'assemblent plutôt pour former des domaines orientés (figure 3.10(b)) de dimensions moyennes $L_T = 9$ nm et $L_P = 11$ nm. Elles ne sont plus vraiment linéaires, et présentent en général de légères ondulations qui leur donnent l'aspect de vaguelettes, dont la ligne directrice est transverse aux chaînes sous-jacentes. Bien que l'angle formé par les chaînes P2 et P1 fluctue d'un domaine à l'autre, une direction préférentielle d'orientation apparaît autour de 75° ou 110° . Cette orientation, ainsi que la forme de vaguelette adoptée par les chaînes, pourrait viser à une maximisation du recouvrement des orbitales π entre les deux couches. De telles interactions semblent cependant moins favorisées ici que dans le cas d'une conformation parallèle. D'autre part, les chaînes transverses sont moins stables : elles doivent se rattacher à un domaine pour ne plus dériver sur la surface, ce qui suggère aussi des interactions réduites avec la monocouche.

Les profils topographiques (figure 3.10(c)) donnent une distance interchaîne d_{cc} de 2,3 nm. Cette valeur, bien que légèrement supérieure aux 2,1 nm obtenus pour P1, indique tout de même une interdigitation des groupements alkyls. L'incertitude sur nos mesures nous semble trop importante pour statuer sur un éventuel relachement de la structure. La stabilisation des chaînes ne s'effectue donc plus par le biais du π -stacking, mais par interdigitation des groupements alkyls avec d'autres chaînes P2. Ce mécanisme moins efficace, ne génère qu'une faible énergie de cohésion et le maintien du balayage sur une même zone mène bien souvent à la disparition des domaines transverses. La formation tardive de cette structure a probablement la même origine, les chaînes parallèles, plus stables, étant visibles dès le recuit à 126°C .

Nos observations suggèrent donc que les deux structures observées résultent de mécanismes d'organisation différents : l'agencement des chaînes parallèles est probablement dirigé par une interaction de π -stacking avec les chaînes de la monocouche inférieure tandis que celui des chaînes transverses semble dépendre principalement de l'interaction avec les autres chaînes P2. On ne peut cependant affirmer avec certitude que le π -stacking n'intervient que pour un type de chaîne et cette question sera ré-examinée au chapitre suivant, par rapport aux éléments apportés par les mesures spectroscopiques.

En dehors des différences structurales, d'autres phénomènes distinguent les deux types de chaînes. Ainsi, et bien qu'une hauteur générale de 0,30 nm ait été déterminée, les chaînes parallèles semblent souvent légèrement plus intenses que les chaînes transverses. Cet effet,

trop faible pour être quantifié, apparaît sur de nombreuses images, et pourrait traduire une densité électronique plus forte due à la délocalisation des électrons π . Comme on peut le voir sur les figures 3.10(a) et 3.10(d), un phénomène de surbrillance apparaît de plus sur les chaînes parallèles, qui n'a jamais été observé pour des chaînes transverses ou non structurées. Il ne concerne, la plupart du temps, qu'une partie de la chaîne, ce qui nous permet à travers les profils topographiques (Figure 3.10(e)) de déterminer la surélévation correspondante. On trouve comme valeur moyenne de $z_2 - z_1 = 0,40$ nm, ce qui est supérieur à la hauteur h_{P2-P1} , mais se rapproche des 0,38 nm attendus pour deux chaînes π -stackées. Deux voies semblent donc possibles pour expliquer cette surbrillance : il s'agit soit d'un effet électronique dû au π -stacking, soit d'une troisième chaîne empilée sur les deux premières. La vraisemblance de ces hypothèses sera approfondie au chapitre suivant à l'occasion de la discussion sur les propriétés électroniques de la deuxième couche.

Conclusion

Bien qu'en raison de leur polydispersité, les films de P3DDT n'atteignent pas la régularité des monocouches de B4OTF et B5OTF, ils affichent une structure cristalline très ordonnée, confirmant les remarquables propriétés structurelles des polythiophènes.

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il est de plus possible de contrôler le taux de cristallinité de ces films et de l'améliorer considérablement par la mise en oeuvre de recuits. Les monocouches ainsi obtenues conservent non seulement des interfaces à repliements de chaînes, potentiellement plus favorables au transport électronique que les joints de grains, mais présentent en outre des zones cristallines étendues.

L'accroissement des monodomaines suite au recuit avait déjà été invoqué dans plusieurs études pour expliquer l'augmentation de la mobilité des porteurs. Cette hypothèse était suggérée, selon les cas, par l'affinement des pics de diffraction ou par l'élargissement de structures fibrillaires sur les images AFM. Ces éléments restaient cependant purement indicatifs et leur interprétation, en particulier dans le cas des pics de diffraction, est sujette à débat. L'étude STM de monocouches recuites amène une preuve directe de l'accroissement des domaines et permet de plus d'en comprendre les mécanismes. Elle met en évidence deux directions principales d'expansion, que les vitesses de croissance révèlent non équivalentes. La direction transverse apparaît comme la direction de croissance la plus rapide, l'assemblage des chaînes côte-à-côte étant très favorisé par la thermodynamique et ne requérant que leur mobilité en surface. L'extension des domaines suivant leur dimension parallèle se fait quant à elle par la mise bout-à-bout des chaînes ou par leur dépliement. Deux chaînes de polymère bout-à-bout interagissant faiblement, cette configuration doit être stabilisée par l'intermédiaire d'une troisième chaîne. On a donc un processus de croissance assisté, plus complexe que pour un assemblage côte-à-côte. C'est aussi le cas du dépliement de chaîne, qui pour permettre le changement de conformation *syn-anti*, nécessite une désorption partielle de la chaîne, beaucoup plus coûteuse en énergie que sa simple diffusion sur la surface. L'augmentation de L_P générée par ce second processus est de plus intrinsèquement limitée par la longueur des chaînes de polymère.

Quelle soit la direction ou le mécanisme mis en jeu, la force motrice de la croissance est la maximisation de l'interdigitation des groupements alkyls latéraux. Ce phénomène ne constitue donc pas un cas isolé, spécifique aux polythiophènes, mais pourrait au contraire être reproduit

pour une large gamme de polymères, pareillement substitués.

Enfin l'augmentation du taux de couverture nous a permis d'observer la structuration d'une deuxième couche de polymère, faisant apparaître deux modes d'organisation pour les chaînes P2. Dans le premier, elles se superposent aux chaînes P1 probablement pour favoriser le recouvrement de leurs orbitales π , et la forte interaction qui en résulte les ancre sur la surface. Au contraire, les chaînes P2 transverses à la direction du domaine sous-jacent, interagissent peu avec celui-ci et restent relativement mobiles. Elles forment de petits domaines dont la cohésion est maintenue par l'interdigitation des groupements alkyls entre chaînes voisines. La coexistence de ces deux types de structure sur la surface est intrigante. La configuration parallèle semble de loin la plus stable mais n'est observée que pour une minorité des chaînes. Étrangement, la majeure partie d'entre elles se trouvent dans une configuration transverse, alors que la sensibilité au balayage de cette structure indique qu'elle est peu stable. On peut alors s'interroger sur la raison de sa prédominance sur la configuration parallèle : s'agit-il réellement d'une structure thermodynamiquement stable ou est-elle simplement la conséquence du taux de couverture, somme toute relativement faible ? Ce dernier point pourrait être élucidé par des mesures sur des échantillons plus fortement couverts, que nous n'avons malheureusement eu le temps d'effectuer pendant la durée de cette thèse. La coexistence des deux structures sur cet échantillon est d'autre part très intéressante pour les études spectroscopiques. En effet les chaînes transverses pourraient servir de référence par rapport aux chaînes parallèles, afin de dégager un effet du π -stacking sur les propriétés électroniques du polymère. Ces questions, ainsi que l'influence de la conformation des chaînes sur la structure électronique seront abordées au chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] Prosa, T. J., Winokur, M. J., and McCullough, R. D. Evidence of a Novel Side Chain Structure in Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) . *Macromolecules* **29**, 3654–6356 (1996).
- [2] Meille, S. V., Romita, V., Caronna, T., Lovinger, A. J., Catellani, M., and Belobrzeckaja, L. Influence of Molecular Weight and Regioregularity on the Polymorphic Behavior of Poly(3-decylthiophenes) . *Macromolecules* **30**, 7898–7905 (1997).
- [3] Aasmundveit, K. E., Samuelsen, E. J., Guldstein, M., Steinsland, C., Flornes, O., Fagermo, C., Seeberg, T. M., Pettersson, L. A. A., Inganas, O., Feidenhans'l, R., and Ferrer, S. Structural Anisotropy of Poly(alkylthiophene) Films . *Macromolecules* **33**, 3120–3127 (2000).
- [4] Sirringhaus, H., Brown, P. J., Friend, R. H., Nielsen, M. M., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B. M. W., Spiering, A. J. H., Janssen, R. A. J., and Meijer, E. W. Microstructure-mobility correlation in self-organised, conjugated polymer field-effect transistors . *Synth. Met.* **111-112**, 129–132 (2000).
- [5] Causin, V., Marega, C., Marigo, A., Valentini, L., and Kenny, J. M. Crystallization and Melting Behavior of Poly(3-butylthiophene), Poly(3-octylthiophene) and Poly(3-dodecylthiophene) . *Macromolecules* **38**, 409–415 (2005).
- [6] Gurau, M. C., Delongchamp, D. M., Vogel, B. M., Lin, E. K., Fischer, D. A., Sambasivan, S., and Richter, L. J. Measuring Molecular Order in Poly(3-alkylthiophene) Thin Films with Polarizing Spectroscopies . *Langmuir* **23**, 834–842 (2007).

- [7] Bond, S. F., Howie, A., and Friend, R. H. A scanning probe microscopy study of conjugated polymers . *Surf. Sci.* **331-333**, 196–200 (1995).
- [8] Yau, S. T., Barisci, J. N., and Spinks, G. M. Tunneling spectroscopy and spectroscopic imaging of granular metallicity of polyaniline . *Appl. Phys. Lett.* **74**, 667–669 (1999).
- [9] Rinaldi, R., Cingolani, R., Jones, K. M., Baski, A. A., Morkoc, H., Carlo, A. D., Widany, J., Sala, F. D., and Lugli, P. Scanning tunneling current-voltage spectroscopy on poly(p-phenylene vinylene) films : A nanoscale probe for the electronic conduction . *Phys. Rev. B* **63**, 075311 (2001).
- [10] Bao, Z., Dodabalapur, A., and Lovinger, A. J. Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility . *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108–4110 (1996).
- [11] Leclère, P., Calderone, A., Marsitzky, D., Francke, V., Geerts, Y., Mullen, K., Brédas, J. L., and Lazzaroni, R. Highly Regular Organization of Conjugated Polymer Chain via Block Copolymer Self-Assembly . *Adv. Mater.* **12**, 1042–1046 (2000).
- [12] Leclère, P., Surin, M., Jonkheijm, P., Henze, O., Schenning, A. P. H. J., Biscarini, F., Grimsdale, A. C., Feast, W. J., Meijer, E. W., Mullen, K., Brédas, J. L., and Lazzaroni, R. Organic semi-conducting architectures for supramolecular electronics . *European Polymer Journal* **40**, 885–892 (2004).
- [13] Surin, M., Hennebicq, E., Ego, C., Marsitzky, D., Grimsdale, A. C., Mullen, K., Brédas, J. L., Lazzaroni, R., and Leclère, P. Correlation between the Microscopic morphology and the Solid-State Photoluminescence properties in Fluorene-Based polymers and Copolymers . *Chem. Mater.* **16**, 994–1001 (2004).
- [14] Surin, M., Sonar, P., Grimsdale, A. C., Mullen, K., Lazzaroni, R., and Leclère, P. Supramolecular Organization in Fluorene/Indenofluorene-Oligothiophene Alternating Conjugated Copolymers . *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1426–1434 (2005).
- [15] Rabe, J. P. and Buchholz, S. Commensurability and Mobility in Two-Dimensional Molecular Patterns on Graphite . *Science* **253**, 424 (1991).
- [16] Kromer, J., Rios-Carrera, I., Fuhrmann, G., Musch, C., Wunderlin, M., Debaerdemaeker, T., Mena-Osteritz, E., and Bauerle, P. Synthesis of the First Fully α -Conjugated Macrocyclic Oligothiophenes : Cyclo[n]thiophenes with Tunable Cavities in the Nanometer Regime . *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3481–3486 (2000).
- [17] Sheiko, S. S. and Moller, M. Visualization of Macromolecules - A First Step to Manipulation and Controlled Response . *Chem. Rev.* **101**, 4099–4123 (2001).
- [18] Samori, P. and Rabe, J. P. Scanning probe microscopy explorations on conjugated (macro)molecular architectures for molecular electronics . *J. Phys. : Condens. Matter* (2002).
- [19] Mena-Osteritz, E. Superstructures of Self-Organizing Thiophenes . *Adv. mater* **14**, 609–616 (2002).
- [20] Mena-Osteritz, E. and Bauerle, P. Complexation of C₆₀ on a Cyclothiophene Monolayer Template . *Adv. Mater.* **18**, 447–451 (2006).
- [21] Kirschbaum, T., Azumi, R., Mena-Osteritz, E., and Bauerle, P. Synthesis and characterization of structurally defined head-to-tail coupled oligo(3-alkylthiophenes) . *New J. Chem.* (2), 241–250 (1999).

- [22] Mena-Osteritz, E., Meyer, A., Langeveld-Voss, B. M. W., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., and Bauerle, P. Two-Dimensional Crystals of Poly(3-Alkylthiophene)s : Direct Visualization of Polymer Folds in Submolecular Resolution . *Angew. Chem. Int. Ed* **39**, 2679–2684 (2000).
- [23] Akai-Kasaya, M., Shimizu, K., Watanabe, Y., Saito, A., Aono, M., and Kuwahara, Y. Electronic Structure of a Polydiacetylene Nanowire fabricated on Highly Ordered Pyrolytic Graphite . *Phys. Rev. Lett.* **91**, 255501 (2003).
- [24] Sakaguchi, H., Matsumura, H., and Gong, H. Electrochemical epitaxial polymerization of single-molecular wires . *Nature Mater.* **3**, 551–557 (2004).
- [25] Sakaguchi, H., Matsumura, H., Gong, H., and Abouelwafa, A. Direct Visualization of the Formation of Single-Molecule Conjugated Copolymers . *Science* **310**, 1002–1006 (2005).
- [26] Kasai, H., Tanaka, H., Okada, S., Oikawa, H., Kawai, T., and Nakanishi, H. STM Observation of Single Molecular Chains of π -Conjugated Polymers . *Chem. Lett.* **31**, 696–697 (2002).
- [27] Terada, Y., Choi, B., Heike, S., Fujimori, M., and Hashizume, T. Placing Conducting Polymers onto a H-Terminated Si(100) Surface via a Pulse Valve . *Nano. Lett.* **3**, 527–531 (2003).
- [28] Terada, Y., Choi, B. K., Heike, S., Fujimori, M., and Hashizume, T. Pulse Injection of Conducting Polymers onto H-terminated Si(100) Surfaces . *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2**, 28–31 (2004).
- [29] Yamada, T., Shinohara, H., Kamikado, T., Suzuki, H., and Mashiko, S. Improvement of Inlet System in Spray-Jet Molecular Beam Apparatus . *Jpn. J. Appl. Phys.* **45-1B**, 389–393 (2006).
- [30] Brun, M., Demadrille, R., Rannou, P., Pron, A., and Travers, J. P. Multiscale Scanning Tunneling Microscopy of Self-Assembly Phenomena in Two-Dimensional Polycrystals of π -Conjugated Polymers : The Case of Regioregular Poly(dioctylbithiophene-*alt*-fluorenone) . *Adv. Mater.* **16**, 2087–2092 (2004).
- [31] Lei, S. B., Wan, L. J., Wang, C., and Bai, C. L. Direct Observation of the Ordering and Molecular Folding of Poly[(*m*-phenylenevinylene)-*co*-(2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene)] . *Adv. Mater.* **16**, 828–831 (2004).
- [32] McCullough, R. D., Tritstram-Nagle, S., Williams, S. P., Lowe, R. D., and Jayarman, M. Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes) : new insights on structure-property relationships in conducting polymers . *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4910–4911 (1993).
- [33] Gustafsson, G., Inganäs, O., Osterholm, H., and Laakso, J. X-ray diffraction and infra-red spectroscopy studies of oriented poly(3-alkylthiophenes) . *Polymer* **32**, 1574–1580 (1991).
- [34] Tashiro, K., Ono, K., Minagawa, Y., Kobayashi, M., Kawai, T., and Yoshino, K. Structure and thermochromic solid-state phase transition of poly (3-alkylthiophene) . *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys* **29**, 1223–1233 (1991).
- [35] Prosa, T. J., Winokur, M. J., Moulton, J., Smith, P., and Heeger, A. X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes) : an example of an inverse comb . *Macromolecules* **25**, 4364–4372 (1992).
- [36] Grévin, B., Rannou, P., Payerne, R., Pron, A., and Travers, J. P. Multi-scale scanning tunneling microscopy imaging of self-organized regioregular poly(3-hexylthiophene) films . *J. Chem. Phys.* **118**, 7097–7102 (2003).

- [37] Grévin, B., Rannou, P., Payerne, R., Pron, A., and Travers, J. P. Scanning Tunneling Microscopy Investigations of Self-Organized poly(3-hexylthiophene) Two-Dimensional polycrystals . *Adv. Mater.* **15**, 881–884 (2003).
- [38] Payerne, R., Brun, M., Rannou, P., Baptist, R., and Grévin, B. STM studies of poly(3-alkylthiophene)s : model systems . *Synth. Met.* **146**, 311–315 (2004).
- [39] Sirringhaus, H., Brown, P. J., Friend, R. H., Nielsen, M. M., Bechgaard, K., Langeveld-Voss, B. M. W., Spiering, A. J. H., Janssen, R. A. J., Meijer, E. W., Herwig, P., and de Leeuw, D. M. Two-dimensional charge transport in self-organized, high mobility conjugated polymers . *Nature* **401**, 685–688 (1999).
- [40] Samori, P., Francke, V., Müllen, K., and Rabe, J. P. Self-Assembly of a Conjugated polymer : From Molecular Rods to a Nanoribbon Architecture with Molecular Dimensions . *Chem. Eur. J.* **5**, 2312–2317 (1999).
- [41] Trznadel, M., Pron, A., Zagorska, M., Chrzaszcz, R., and Pielichowski, J. Effect of Molecular Weight on Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) . *Macromolecules* **31**, 5051–5058 (1998).
- [42] Samori, P., Severin, N., Müllen, K., and Rabe, J. P. Macromolecular Fractionation of Rod-Like Polymers at Atomically Flat Solid-Liquid Interfaces . *Adv. Mater* **12**, 579–582 (2000).
- [43] Deng, S. B. L. K., Yang, Y. L., Zeng, Q. D., Wang, C., Ma, Z., Wang, P., Zhou, Y., Fan, Q. L., and Huang, W. Substituent Effects on Two-Dimensional Assembling and Chain Folding of Rigid-Rod Polymer Poly(*p*-phenyleneethynylene) Derivatives on the Solid/Liquid Interface . *Macromolecules* **40**, 4552–4560 (2007).
- [44] Ihn, K. J., Moulton, J., and Smith, P. Whiskers of poly(3-alkylthiophene)s . *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **31**, 735–742 (1993).
- [45] Chwang, A. B. and Frisbie, C. D. Temperature and gate voltage dependent transport across a single organic semiconductor grain boundary . *J. Appl. Phys.* **90**, 1342–1349 (2001).
- [46] Horowitz, G., Hajlaoui, M. E., and Hajlaoui, R. Temperature and gate voltage dependence of hole mobility in polycrystalline oligothiophene thin film transistors . *J. Appl. Phys.* **87**, 4456–4463 (2000).
- [47] Verilhac, J. M. *Transistors organiques à base de dérivés du polythiophène : Effets de la structure moléculaire et supramoléculaire*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2006).
- [48] Kline, R. J., McGehee, M. D., Kadnikova, E. N., Liu, J., and Fréchet, J. M. J. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight . *Adv. Mater.* **15**, 1519–1522 (2003).
- [49] Kline, R. J., McGehee, M. D., Kadnikova, E. N., Liu, J., Fréchet, J. M. J., and Toney, M. F. Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight . *Macromolecules* **38**, 3312–3319 (2005).
- [50] Zhang, R., Li, B., Iovu, M. C., Jeffries-EL, M., Sauvé, G., Cooper, J., Jia, S., Tristram-Nagle, S., Smilgies, D. M., Lambeth, D. N., McCullough, R. D., and Kowalewski, T. Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors . *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3480–3481 (2006).

- [51] McCulloch, I., Heeney, M., Bailey, C., Genevicius, K., MacDonald, I., Shkunov, M., Sparrowe, D., Tierney, S., Wagner, R., Zhang, W., Chainyc, M. L., Kline, R. J., McGehee, M. D., and Toney, M. F. Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility . *Nature Mater.* **5**, 328–333 (2006).
- [52] Wang, G., Swensen, J., Moses, D., and Heeger, A. J. Increased mobility from regioregular poly (3-hexylthiophene) field-effect transistors . *J. Appl. Phys* **93**, 6137–6141 (2003).
- [53] Wu, Y., Liu, P., Ong, B., Srikumar, T., Zhao, N., Botton, G., and Zhu, S. Controlled orientation of liquid-crystalline polythiophene semiconductors for high-performance organic thin-film transistors . *Appl. Phys. Lett.* **86**, 142102 (2005).
- [54] Ong, B. S., Wu, Y., Liu, P., and Gardner, S. Structurally Ordered Polythiophene Nanoparticles for High-Performance Organic Thin-Film Transistors . *Adv. mater* **17**, 1141–1144 (2005).
- [55] Ma, W., Yang, C. Y., Gong, X., Lee, K., and Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology . *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617–1622 (2005).
- [56] Cho, S., Lee, K., Yuen, J., Wang, G., Moses, D., Heeger, A. J., Surin, M., and Lazzaroni, M. Thermal annealing-induced enhancement of the field effect mobility of regioregular poly(3-hexylthiophene) films . *J. Appl. Phys.* **100**, 114503 (2006).
- [57] Tsai, C. S., Wang, J. K., Skodje, R. T., and Lin, J. C. A Single Molecule View of Bistilbene Photoisomerization on a Surface Using Scanning Tunneling Microscopy . *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 10788–10789 (2005).
- [58] Choi, B. Y., J. Kahng, S., Kim, S., Kim, H., Kim, H. W., Song, Y. J., Ihm, J., and Kuk, Y. Conformational Molecular Switching of the Azobenzene Molecule : A Scanning Tunneling Microscopy Study . *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156106 (2006).
- [59] Henzl, J., Mehlhorn, M., Gawronski, H., Rieder, K. H., and Morgenstern, K. Reversible *cis-trans* Isomerization of a Single Azobenzene Molecule . *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 603–306 (2006).
- [60] Schunack, M., Linderoth, T. R., Rosei, F., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., and Besenbacher, F. Long Jumps in the Surface Diffusion of Large Molecules . *Phys. Rev. Lett.* **88**, 156102 (2002).
- [61] Schull, G., Douillard, L., Fiorini-Debuisschert, C., Charra, F., Mathevet, F., and Attias, A. J. Single-Molecule Dynamics in a Self-Assembled 2D Molecular Sieve . *Nano. Lett.* **6**, 1360–1363 (2006).
- [62] Lin, N., Dmitriev, A., Weckesser, J., Barth, J. V., and Kern, K. Real-Time Single-Molecule Imaging of the Formation and Dynamics of Coordination Compounds . *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4779–4783 (2002).
- [63] Chiaravalloti, F., Gross, L., Rieder, K. H., Stojkovic, S. M., Gourdon, A., Joachim, C., and Moresco, F. A rack-and-pinion device at the molecular scale . *Nature Mater.* **6**, 30–33 (2007).
- [64] Yokoyama, T., Kurata, S., and Tanaka, S. Direct Identification of Conformational Isomers of Adsorbed Oligothiophene on Cu(100) . *J. Phys. Chem. B* **110**, 18130–18133 (2006).
- [65] Weigelt, S., Busse, C., Petersen, L., Rauls, E., Hammer, B., Gothelf, K., Besenbacher, F., and Linderoth, T. Chiral switching by spontaneous conformational change in adsorbed organic molecules . *Nature Mater.* **5**, 112–117 (2006).

-
- [66] Busse, C., Weigelt, S., Petersen, L., Laegsgaard, E., Besenbacher, F., Linderroth, T. R., Thomsen, A. H., Nielsen, M., and Gothelf, K. V. Chiral Ordering and Conformational Dynamics for a Class of Oligo-phenylene-ethynylenes on Au(111) . *J. Phys. Chem. B* **111**, 5850–5860 (2007).
- [67] Yin, S., Wang, C., Qiu, X., and Bai, C. Theoretical study of the effects of intermolecular interactions in self-assembled long chain alkanes adsorbed on graphite surface . *Surf. Interface. Anal.* **32**, 248–252 (2001).

Chapitre 4

Propriétés électroniques

Le contrôle des propriétés électroniques des polymères semi-conducteurs est un des enjeux majeurs de l'électronique organique. Si l'amélioration de la structure cristalline s'est révélée l'un des moyens les plus efficace, pour accroître les performances de ces matériaux, une compréhension des phénomènes fondamentaux mis en jeu est toujours manquante. En particulier, l'influence de la structure locale d'une chaîne de polymère, sur ses propriétés électroniques intrinsèques, reste inconnue.

Pour s'attaquer à ce problème, la combinaison STM/STS, qui donne accès, à la fois aux conformations moléculaires, et à la densité d'états, est idéale. Elle a d'ailleurs été utilisée sur de nombreux systèmes moléculaires tels les porphyrines [1–3], les phtalocyanines [4], les molécules Lander [5], les oligomères π -conjugués [6–8], les fullerènes [9–13] ou encore les nanotubes de carbone [14–16]. La possibilité de sonder les propriétés électroniques des polymères à une échelle locale a cependant été exploitée plus tardivement, la difficulté à imager ces systèmes, avec une résolution moléculaire, constituant un obstacle majeur. Aujourd'hui, les mesures STS rapportées dans la littérature sur le polydiacétylène [17, 18], les polythiophènes polymérisés par électrochimie sur I-Au(111) [19, 20] ou des brins isolés de P3HT [21–23], restent des exceptions.

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de mesures CITS sur des monocouches de P3DDT. Par rapport à la spectroscopie tunnel classique, opérée de manière ponctuelle, le CITS (voir le paragraphe 1.3.1 pour une description détaillée de cette technique), permet d'établir une corrélation plus fiable entre les détails topographiques et les spectres, acquis simultanément.

Dans l'étude structurale menée au chapitre précédent nous avons pu montrer, que les films de P3DDT, très ordonnés, présentaient des conformations parfaitement définies. Une chaîne de polymère se compose en effet de segments rectilignes, connectés entre eux par des repliements, dont les angles prennent trois valeurs caractéristiques : 60° , 120° et 360° . La conformation des cycles thiophènes au sein des repliements est différente de celle des parties linéaires, et on peut donc s'interroger sur une éventuelle variation locale des propriétés électroniques en ces points. D'autre part, la forte polydispersité de nos échantillons nous permet d'observer des chaînes de longueurs très variées. Si pour la majorité d'entre elles, les électrons sont complètement délocalisés le long du squelette, des effets de confinement pourraient être détectés pour les chaînes les plus courtes, dont la structure électronique est intermédiaire entre des états discrets et une

structure de bande.

Toute bonne étude spectroscopique commence par une analyse des images topographiques, puisque celles-ci recèlent une partie de l'information électronique. Pour les gammes d'énergies accessibles ($1\text{ V} \leq V_g \leq 1,4\text{ V}$), aucun contraste spécifique n'est relevé sur les chaînes courtes ou les repliements. En revanche, nous avons signalé dans notre étude de la deuxième couche, un écart entre les hauteurs d'empilements de P1 sur HOPG et de P2 sur P1, potentiellement attribuable à une densité électronique plus forte sur P2. Après structuration de cette deuxième couche par le recuit, un phénomène de surbrillance apparaît sur certaines chaînes, pouvant indiquer la présence d'effets de π -stacking. Si la topographie permet de révéler ces possibles contributions électroniques, elle n'est pas suffisante pour conclure et les questions soulevées ici seront donc ré-examinées au vu des résultats des mesures spectroscopiques.

Une investigation plus approfondie de la structure électronique du polymère sera réalisée, dans un premier temps, au travers des courbes $I(V)$ acquises sur la monocouche, et de leurs dérivées. Le support de la modélisation, nous permettra d'établir le lien entre les caractéristiques de nos spectres et les propriétés intrinsèques du polymère, notamment son gap HOMO-LUMO. Grâce aux images CITS, des variations locales de ce dernier pourront être recherchées sur les conformations particulières de la monocouche, citées plus haut (chaînes courtes, repliements). Dans un second temps, les spectres obtenus sur des chaînes P2 non structurées de E8, seront comparés à ceux de P1, puis discutés suivant le schéma d'analyse de la jonction tunnel, défini par les modélisations. Enfin, l'origine du phénomène de surbrillance, observé pour les chaînes P2 parallèles de E24, sera déterminée par une méthode alternative, mettant en vis-à-vis images STM et FM-AFM. L'existence éventuelle d'effets de π -stacking sur ces chaînes fera l'objet d'une étude prospective, se basant sur les calculs récents de la structure de bandes de deux chaînes π -stackées.

Les résultats exposés dans les deux premiers paragraphes de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication [24] qui pourra être consultée en Annexe B.

4.1 Spectroscopie tunnel sur une monocouche de P3DDT

Des expériences de spectroscopie tunnel 2D (CITS) ont été réalisées sur l'échantillon E8. La figure 4.1 reproduit des courbes $I(V)$ et dI/dV acquises durant l'une de ces expériences, pour des tensions de polarisation V_g comprises entre -1,44 V et 1,44 V. Les spectres noirs, enregistrés au-dessus du graphite, traduisent bien sa nature semi-métallique, la densité d'états s'annulant ponctuellement au niveau de Fermi, sans former de gap. Le comportement du polymère est en revanche très différent. Les courbes bleues affichent en effet un large plateau pour lequel le courant est nul, faisant apparaître un gap de conductance. L'absence de pics de résistance différentielle négative (NDR) montre de plus que la structure électronique du polymère relève plus du continuum d'états, que de niveaux d'énergie discrets, conformément à ce qui est généralement admis pour ces matériaux [17, 22]. Alors que les spectres obtenus sur le graphite sont symétriques, ceux correspondant au polymère dénotent un caractère fortement asymétrique. Les valeurs de courant atteintes pour les tensions de polarisation positives sont en effet plus élevées qu'à $V_g < 0$, où les courbes décollent à peine du niveau zéro. Cet effet de rectification est souvent recherché pour la fabrication de diodes moléculaires. Son apparition dans le cas du

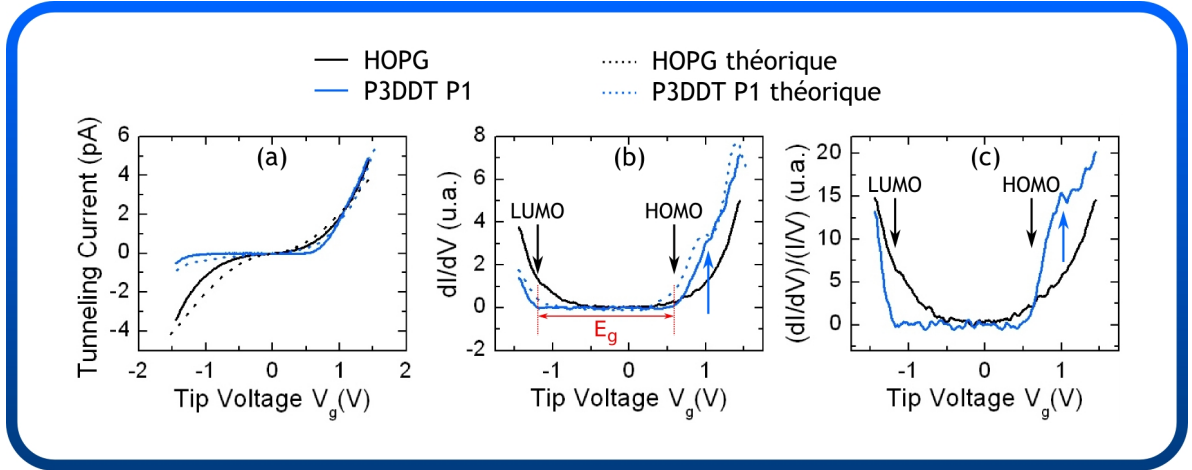


FIG. 4.1 Spectres STS expérimentaux et théoriques. (a) Courbes $I(V)$ expérimentales (trait plein) enregistrées lors de mesures CITS au dessus du substrat HOPG (noir) et de la monocouche de polymère P1 (bleu). Les consignes de régulation pour l'image topographique sont $I_t = 4,6$ pA et $V_g = 1,42$ V. Les spectres théoriques sont représentés en pointillés. (b) Spectres de conductance dI/dV acquis en détection synchrone. La ligne en pointillé correspond à la dérivée numérique de la courbe $I(V)$ calculée pour P3DDT, l'échelle ayant été ajustée à celle de la courbe expérimentale. (c) Spectres de conductance normalisés. Les flèches noires dans (b) et (c) indiquent les bords des orbitales HOMO et LUMO, tandis que les flèches bleues signalent une bosse sur le bord d'attaque de la HOMO, présente à la fois sur les courbes théoriques et expérimentales.

P3DDT, alors que celui-ci ne possède pas la structure donneur-espaceur-accepteur qui avait été suggérée par Aviram et Ratner [25], montre encore une fois, la prudence nécessaire lors de l'interprétation de ces phénomènes.

Afin de pouvoir discuter d'une éventuelle influence de la conformation du polymère sur sa structure électronique, il est important d'établir plus précisément l'origine des caractéristiques observées sur les spectres $I(V)$. Cela concerne en particulier le gap de conductance, qui est souvent assimilé par raccourci au gap HOMO-LUMO. Or Terada *et al.* ont démontré récemment, que la transition des électrons dans le système {H-Si(100)/P3HT/pointe STM} se faisait par la bande de valence du polymère, et ce quel que soit le signe de la tension de polarisation [22]. Le gap apparent sur les courbes $I(V)$ n'a alors qu'un rapport lointain avec le gap HOMO-LUMO moléculaire. Le cas du P3DDT sur HOPG se rapproche certainement plus de celui du polydiacétylène (PDA) sur le même substrat, pour lequel le gap de conductance est directement relié au gap HOMO-LUMO. Néanmoins, la complexité de la jonction tunnel ne nous permet pas d'être absolument affirmatifs sur ce point, et des modélisations ont donc été entreprises afin de le vérifier.

4.1.1 Spectres $I(V)$ et gap HOMO-LUMO

Le transport électronique au sein d'une jonction moléculaire ou macromoléculaire dépend fortement du couplage de la molécule aux électrodes. On distingue deux cas limites :

- si le couplage est fort, les charges injectées à la molécule sont immédiatement transférées

- vers les électrodes. On se trouve alors dans un modèle de transport cohérent ;
- si en revanche le couplage est faible, le temps de résidence des charges dans la molécule est suffisamment long pour que l'on puisse considérer un état transitoire, dans lequel la molécule est chargée. En raison des répulsions électron-électron, le transport devient séquentiel, de manière similaire à un blocage de Coulomb ;

Les mesures STM ou STS peuvent généralement être assimilées à cette seconde situation, la pointe étant d'une part distante, et les molécules d'autre part seulement physisorbées sur la surface. Les perturbations de la jonction, qu'entraîne l'apparition d'un état transitoire chargé, doivent donc être prises en compte dans la simulation des spectres.

Les résultats théoriques présentés dans ce paragraphe ont été obtenus par Mathieu Dubois et Stéphane Roche au CEA-Grenoble(DRFMC/SPSMS), en collaboration avec Sylvain Latil à Namur⁽¹⁾ et A. Rubio à San Sebastian⁽²⁾⁽³⁾. Ils reposent sur une méthode de calcul, dont l'originalité est de mêler des techniques *ab initio*, à un modèle semi-empirique. Les premières sont utilisées afin de déterminer la configuration énergétique de la jonction tunnel, suite aux perturbations que nous venons d'évoquer. Le calcul des spectres par ces mêmes méthodes serait néanmoins fastidieux, notamment en raison du grand nombre d'atomes du système. Nos collègues ont donc fait appel, pour cette dernière étape, à une technique beaucoup plus maniable : le formalisme de la diffusion élastique en approximation de liaisons fortes [26, 27]. En intégrant dans les paramètres de ce modèle, les résultats des calculs *ab initio*, une description fidèle des phénomènes physiques peut être conservée. Nous ne donnerons ici qu'une description synthétique des simulations, dont les différentes étapes pourront être suivies sur la figure 4.4. Ces travaux ont par ailleurs fait l'objet d'une publication [28], donnée Annexe C, qui pourra être consultée, comme supplément d'informations. Ce paragraphe a pour but de mettre en évidence la complexité de la jonction tunnel et de dégager les principaux effets à prendre en compte lors de son analyse. Les spectres obtenus seront finalement comparés aux spectres expérimentaux, dont une interprétation sera alors donnée.

L'étape initiale des simulations consiste à calculer la structure électronique des différentes composantes de la jonction tunnel. Celle de la pointe en tungstène, qui est considérée comme pyramidale, a été déterminée lors d'études antérieures [29] et il ne reste donc qu'à évaluer les structures de bandes du graphite⁽⁴⁾ et du polymère. Ces opérations ont été menées séparément, dans un premier temps, chaque composante étant considérée comme isolée (Figure 4.2(a) et 4.2(b)). Le phénomène d'adsorption ne pouvant *a priori* être négligé, les calculs ont été effectués, dans une seconde étape, sur le système complet {molécule+graphite}. La configuration de la macromolécule sur la surface n'étant pas connue de manière exacte, elle a dû être recherchée par relaxation d'une structure issue de la littérature. Pour cela, le polymère a été réduit à son unité de répétition, et positionné sur une portion de graphène correspondant à l'espace qu'il occupe dans l'assemblage. Les groupements alkyls, contribuant peu au courant tunnel, ont été remplacés par des atomes d'hydrogène afin de simplifier les calculs. Enfin, des conditions périodiques ont été appliquées à la cellule ainsi obtenue, de manière à simuler un ensemble de chaînes de polymère infinies. Le résultat de la relaxation est reproduit à la

⁽¹⁾Laboratoire de Physique du Solide, FUNDP, 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgique

⁽²⁾Institut für Theoretische Physik, Freie Universität Berlin, Arnimalle 14, D-14195 Berlin, Allemagne

⁽³⁾Departamento Física de Materiales, Facultad de Químicas, Universidad del País Vasco, Centro Mixto, CSIC-UPV/EHU et le Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastian, Espagne

⁽⁴⁾réduit ici à un plan de graphène

figure 4.2(d) tandis que la figure 4.2(c) donne la structure de bandes correspondante. Celle-ci ne présente pas de différence majeure avec la structure de bande du polymère isolé. Les positions respectives des niveaux HOMO et LUMO sont en effet inchangées, le seul effet visible de l'adsorption étant un quasi-alignement du «mi-gap» du polymère avec le niveau de Fermi du graphite. Le transfert de charge avec le substrat est donc certainement faible, la molécule interagissant peu avec la surface sur laquelle elle est simplement physisorbée.

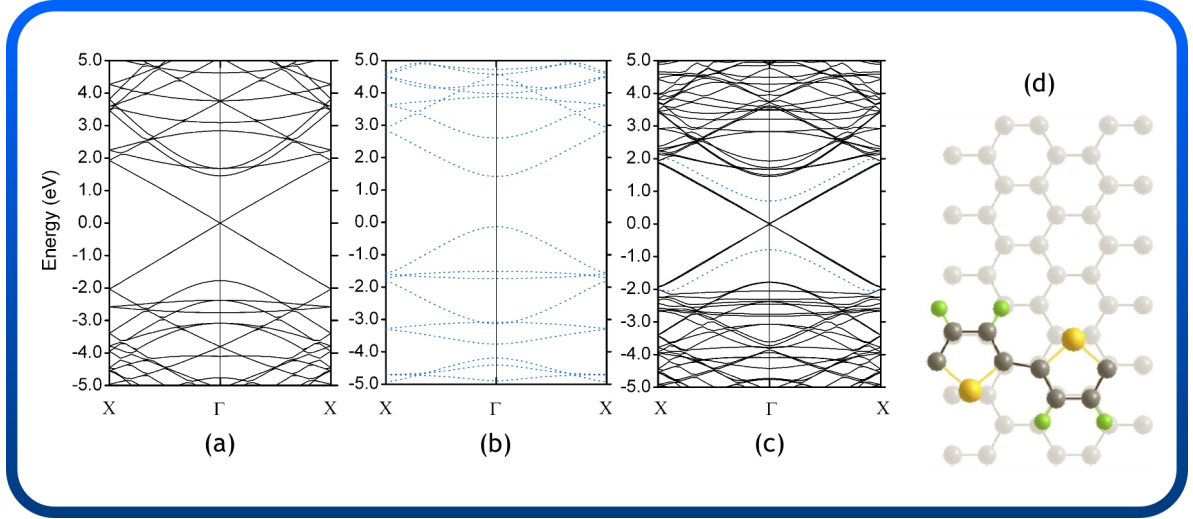


FIG. 4.2 *Structure et propriétés électroniques de la molécule adsorbée.* Structures de bandes calculées pour le plan de graphène (a), le polymère dans le vide (b) et le système {P3DDT/HOPG}. (d) Structure relaxée de l'unité de répétition du polymère sur le graphite. Le schéma représente la cellule unité du système périodique utilisé pour le calcul de la structure de bandes. Les atomes de carbone apparaissent en noir tandis que les soufres et l'hydrogène sont respectivement en jaune et en vert.

On connaît donc à présent la configuration de la jonction tunnel à l'équilibre. Celle-ci peut cependant être altérée par le courant électronique qui y circule durant les mesures. En effet, les charges transitent alors par le polymère, avec un temps de résidence suffisamment long, pour que sa structure électronique soit modifiée par les interactions électron-électron [30]. Lorsque l'on injecte un électron dans la molécule, l'énergie totale de celle-ci se voit changée, de même que la position de ses états moléculaires. Au lieu d'occuper l'orbitale LUMO, la charge négative se trouve sur un niveau de transition, qui traduit cette perturbation de la structure électronique. La même chose se produit pour l'injection d'une charge positive, et on définit donc deux niveaux de transitions, $\epsilon_1^e(0|-1)$ et $\epsilon_1^h(+1|0)$, qui, d'un point de vue phénoménologique, correspondent aux énergies nécessaires pour arracher ou ajouter un électron à la molécule. Ils peuvent donc être assimilés au potentiel d'ionisation IP et à l'affinité électronique EA , ces derniers différant des simples positions des niveaux moléculaires, en raison du supplément d'énergie qui doit être fourni pour vaincre les répulsions électroniques. On écrit :

$$\epsilon_1^e(0|-1) = E(-1) - E(0) = EA \quad (4.1)$$

$$\epsilon_1^h(+1|0) = E(0) - E(+1) = IP \quad (4.2)$$

où $E(0)$, $E(+1)$ et $E(-1)$ sont respectivement l'énergie totale d'une molécule neutre, chargée positivement, et négativement. L'écart des niveaux de transition aux états moléculaires HOMO (ϵ_1^e) et LUMO (ϵ_1^h) est donné par la «self-energie», Σ_1 ou Σ_2 selon le cas :

$$\epsilon_1^e(0|-1) = \epsilon_1^e + \Sigma_1 \quad (4.3)$$

$$\epsilon_1^h(+1|0) = \epsilon_1^h - \Sigma_2 \quad (4.4)$$

Il apparaît alors que le gap sondé par STS ne correspond pas au gap HOMO-LUMO, mais à un gap, dit de quasi-particules, que l'on définit par la différence entre EA et IP

$$E_g^{qp} = EA - IP = E_g^0 + \Sigma_1 + \Sigma_2 \quad (4.5)$$

C'est donc celui-ci qu'il faudra prendre en compte pour la simulation des spectres STS. Le modèle de liaisons fortes, développé par nos collègues théoriciens pour ces calculs, requiert des systèmes de taille finie. Or les conditions périodiques appliquées au système jusqu'ici, faisaient de la chaîne de polymère un objet infini. Il faut à présent réduire celui-ci à une dimension L tout en conservant une description fidèle de notre système.

Le gap semi-conducteur des polymères π -conjugués diminue avec le nombre d'unités de répétition. Au-delà d'une certaine valeur cependant, la longueur de la chaîne va excéder la longueur de délocalisation des électrons, et l'ajout de nouveaux cycles thiophènes n'entraînera que peu de variations. Si on désigne par n_s , le nombre de cycles thiophènes à partir duquel le gap est saturé, une chaîne de polymère comportant n_s unités sera équivalente, du point de vue de la structure électronique, à une chaîne infiniment longue, et pourra donc être utilisée pour le calcul des courbes $I(V)$.

Les gaps de quasi-particules de chaînes à 2, 4, 6 et 8 thiophènes ont été calculés par des méthodes *ab initio*. L'évolution de E_g^{qp} a ensuite été approximée par une loi en $1/n$, dont les paramètres ont pu être ajustés grâce aux quatre valeurs calculées. La courbe ainsi obtenue est tracée sur la figure 4.3(a). Si la tendance décroissante est effectivement vérifiée, le phénomène de saturation n'est pas très marqué. En réalité, les approximations locales (LDA ou GGA) de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui ont été utilisées pour les calculs, ne rendent plus correctement compte des interactions à longue distance, dans les systèmes π -conjugués trop larges. Cela entraîne une sous-estimation du gap de quasi-particules pour les chaînes longues [31], qui se traduit sur la courbe par une décroissance douce au lieu de la saturation attendue. Au-delà de 18 cycles thiophènes cependant, on peut considérer que le gap de quasi-particule ne présente plus de variations notables et cette valeur de n_s sera donc retenue. Ce choix est de plus motivé, par la valeur $E_g^{qp} = 2,33$ eV pour une chaîne de cette longueur, qui se rapproche du gap optique mesuré par spectroscopie UV-visible à 2,2 eV. Bien que ces deux grandeurs ne soient pas rigoureusement équivalentes, elles peuvent être comparées dans le cas des polymères π -conjugués, où l'énergie de liaison de l'exciton qui les différencie est faible. Nous signalons de plus que des mesures optiques sur des oligothiophènes, concluaient elles aussi à une saturation du gap au-delà de 18 cycles [32].

À ce stade, nous avons donc établi que le gap à prendre en considération dans la modélisation de la jonction tunnel, n'est pas le gap HOMO-LUMO, mais un gap de quasi-particules, E_g^{qp} , qui répercute la perturbation de la structure électronique de la molécule lors de l'injection de nouvelles charges. La valeur de ce gap a de plus été déterminée : $E_g^{qp} = EA - IP = 2,33$ eV

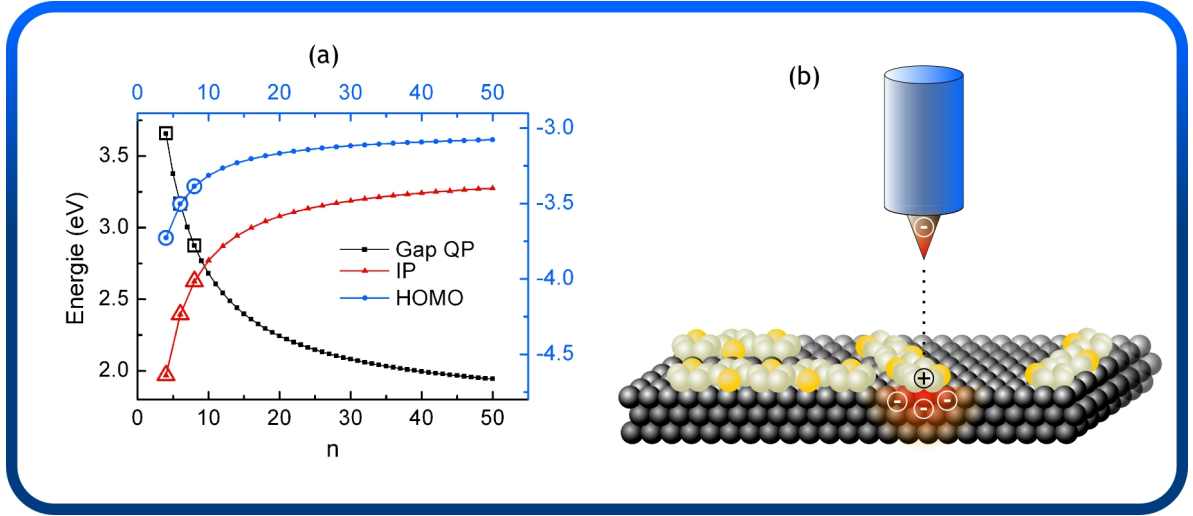


FIG. 4.3 *Saturation du gap de quasi-particule et effets d'écrantage des charges.* (a) Évolution du gap de quasi-particule E_g^{qp} (carrés) et des niveaux HOMO (ronds) et IP (triangles) avec le nombre de cycles thiophène n . Les symboles vides correspondent aux valeurs calculées et ont ensuite été interpolés par une fonction $a_1 + a_2/[(n + a_3)]$ (symboles pleins + lignes), où a_1 , a_2 et a_3 sont les paramètres de fit. (b) Schéma illustrant l'écrantage des charges injectées dans la molécule par les électrodes.

pour une chaîne à 18 thiophènes (octadécathiényl), dont les propriétés électroniques sont équivalentes à celles d'une chaîne infinie. Le diagramme énergétique des niveaux de transition dans le vide est donc connu, mais il reste à le positionner, au sein de la jonction tunnel, par rapport aux niveaux de Fermi du substrat et de la pointe.

La structure de bandes de la molécule adsorbée, nous permet de connaître la position des orbitales HOMO et LUMO. Son calcul n'est cependant valable que pour des états neutres, et le positionnement de EA et IP , chargés négativement et positivement, ne peut donc être effectué ainsi. En revanche, il est possible de tracer, comme précédemment pour E_g^{qp} , les évolutions respectives des niveaux HOMO et IP avec le nombre de cycles thiophènes pour des chaînes isolées. On peut alors extraire des courbes obtenues (Figure 4.3(a)), une valeur de saturation de la self-énergie, $\Sigma_2 = 0,3 \text{ eV}$. En supposant que cette valeur est identique pour la molécule physisorbée, on peut localiser, par le biais de l'orbitale HOMO, le niveau IP du système {P3DDT/HOPG} (étape 2, de la figure 4.4(a)).

L'adsorption d'une chaîne de P3DDT sur le graphite n'entraîne pas de déformation majeure de sa structure électronique, le seul effet notable étant un réalignement par rapport aux orbitales du substrat. On peut considérer que les niveaux de transition expérimentent un phénomène similaire : l'ensemble du diagramme énergétique forme une structure rigide, simplement décalée lors de l'adsorption. À partir du niveau IP , on déduit donc non seulement les positions de tous les états occupés, mais aussi celles des états vides, le premier d'entre eux, EA , étant donné par $EA = IP + E_g^{qp}$. On obtient alors la configuration décrite par l'étape 3 de la figure 4.4(a).

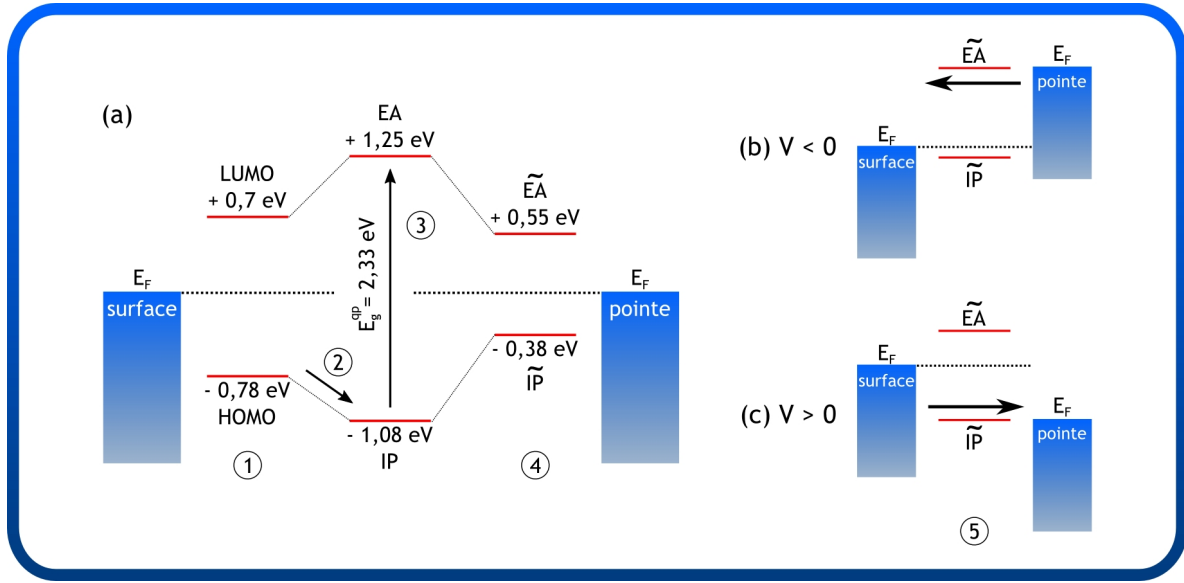


FIG. 4.4 Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel. (a) Niveaux d'énergie de la molécule octadécathienyl décrite plus haut : les HOMO et LUMO sont des états moléculaires, EA et IP, des niveaux de transition correspondant à l'injection d'une charge négative ou positive dans la molécule isolée, tandis que \tilde{EA} et \tilde{IP} tiennent compte de son couplage aux électrodes. (b) et (c) figurent le décalage des niveaux sous l'effet de la tension pour $\eta = 0,33$.

Si la réaction de la molécule à l'injection de charge a pu être développée et quantifiée, nous n'avons pas encore évoqué celle de son environnement. Or les deux électrodes de la jonction sont fortement polarisables, et vont compenser la charge de la molécule, comme l'illustre la figure 4.3(b). La charge effective étant plus faible, le gap de quasi-particules E_g^{qp} se voit réduit. Dans nos simulations, ces effets ont été traités par la méthode des charges images [33], par laquelle la réduction des niveaux EA et IP, symétrique, a pu être estimée à 0,7 eV. On définit donc deux niveaux de transition renormalisés \tilde{EA} et \tilde{IP} correspondant à :

$$\tilde{EA} = EA - 0,7 \quad (4.6)$$

$$\tilde{IP} = IP + 0,7 \quad (4.7)$$

La prise en compte des effets de charge est la dernière étape, dans la détermination de la structure électronique de la jonction tunnel (étape 4 de la figure 4.4(a)). C'est donc à partir de cette configuration que seront calculés les spectres $I(V)$.

Lors de ces calculs (se reporter à l'Annexe C pour une plus ample description), une tension est appliquée entre les deux électrodes, qui entraîne un décalage des niveaux \tilde{EA} et \tilde{IP} [22, 34]. Celui-ci est donné par :

$$\epsilon_i^{e(h)}(V_g) = \epsilon_i^{e(h)}(V_g = 0) - (1 - \eta)eV_g,$$

où le paramètre η décrit la chute de potentiel entre les deux électrodes. Sa valeur, comprise entre 0 et 1, est identique pour tous les niveaux, et déterminée par la géométrie de la jonction. Si la molécule interagit de manière symétrique avec les deux électrodes, on aura $\eta = 0,5$. Les extrêmes, 0 et 1, correspondent au contraire à un couplage prédominant avec l'une des

électrodes. Un bon accord entre les spectres théoriques et expérimentaux est obtenu pour $\eta = 0,33$. Cette valeur, inférieure à 0,5, traduit une interaction molécule-substrat plus forte que celle avec la pointe, qui en mode bas courant est assez éloignée. Le couplage à la surface reste cependant faible, la molécule étant physisorbée.

Le décalage des niveaux \widetilde{EA} et \widetilde{IP} , pour $\eta = 0,33$ est schématisé sur les figures 4.4(b) et 4.4(c). À tension de polarisation négative, l'alignement des niveaux permet aux électrons de tunneler de la pointe à la surface par \widetilde{EA} , qui est relié à la LUMO. Pour $V_g > 0$, en revanche, la figure 4.4(c) montre que les électrons transitent par \widetilde{IP} , dérivé de la HOMO. Le gap de conductance observé est donc bien apparenté au gap HOMO-LUMO du polymère. La modélisation de la jonction tunnel explique, en outre, l'asymétrie des courbes : elle résulte du positionnement asymétrique des niveaux de transition EA et IP par rapport aux niveaux de Fermi de la pointe et du substrat.

Les courbes théoriques des figures 4.1(a) et 4.1(b) soulignent l'excellent accord obtenu avec les spectres expérimentaux. Les dI/dV calculés à $T = 0\text{ K}$ affichent en effet plusieurs pics pour $V_g > 0$, que l'on retrouve sous forme de légères bosses dans le bord d'attaque de la HOMO pour les mesures à température ambiante. La différence d'allure entre les deux courbes s'explique par l'élargissement des niveaux énergétiques avec la température. En dehors de ces bosses, les spectres dI/dV ne présentent pas de caractéristiques particulières. On n'observe notamment pas les singularités généralement attendues aux limites des bandes π pour ce type de systèmes π -conjugués unidimensionnels [17, 18]. Leur absence, ainsi que la description des courbes donnée ci-dessus, indique que la structure électronique du P3DDT est plus complexe.

Le plateau de densité nulle sur les spectres dI/dV et $(dI/dV)/(I/V)$ permet de définir un gap de conductance $E_g = 1,7\text{ eV}$. Comme dans le cas des polythiophènes sur I-Au(111) [20], cette valeur est inférieure à celle mesurée par les techniques d'absorption en solution [35]. Les modélisations, ici encore, établissent l'origine de cet écart : contrairement au gap optique, qui est proche du gap de quasi-particules, le gap de conductance est réduit par les effets de charge extrinsèques⁽⁵⁾.

Enfin, on remarque que la densité d'états ne prend pas de valeur finie dans le gap, ce qui confirme, d'une part, l'absence de transfert de charges entre le substrat et la molécule, et suggère d'autre part que la pointe STM ne crée pas de polarons dans la chaîne. Des états polaroniques éventuels, pourraient cependant ne pas apparaître sur les spectres de conductance, en raison de leur caractère local. Les images CITS, sur lesquelles des variations locales de la densité d'états peuvent être détectées, vont nous permettre de clarifier ce point, mais aussi d'aborder le thème de la relation entre la structure des chaînes de polymère et leur propriétés électroniques.

4.1.2 Variations locales de la densité d'état

Nous avons pu établir, au paragraphe précédent, que le gap de conductance STS, bien qu'altéré par rapport au gap HOMO-LUMO, y était directement relié. Une modification des propriétés électroniques intrinsèques du polymère entraîne donc celle du signal spectro-

⁽⁵⁾ *i.e* l'écrantage des charges par la pointe et la surface

pique. En revanche, la réciproque n'est pas nécessairement vraie et un contraste de courant sur les images CITS ne peut être automatiquement attribué à une variation du gap HOMO-LUMO. Les effets de charge, qui dépendent de l'environnement électrostatique de la molécule sondée, peuvent aussi intervenir. Des études ont notamment montré, que l'efficacité de l'écrantage s'accroît avec le nombre d'objets polarisables dont une molécule est entourée [36]. Lors des mesures STS sur notre monocouche P1, la contribution du substrat et de la pointe à ces effets sera identique pour toutes les chaînes de polymère. Si une variation du gap de conductance due aux effets de charge doit être observée, ce sera en bord de film, où les chaînes de polymère ne sont plus entourées de leurs consœurs. La majorité d'entre elles se trouveront cependant dans un environnement électrostatique équivalent, et un contraste spectroscopique au sein du film traduira donc forcément une altération des propriétés électroniques intrinsèques.

Comme nous l'avons mentionné, ces mesures de spectroscopie ont été entreprises dans la volonté de mettre en évidence l'influence de la conformation des chaînes sur leur structure électronique. À ce titre, des chaînes de différentes longueurs, pouvant illustrer la saturation du gap, ou les repliements de chaînes, constituent des cibles de choix. L'étude des spectres de conductance, nous a de plus permis de soulever la question d'éventuels états polaroniques, qui sera donc elle aussi abordée dans notre étude des images CITS.

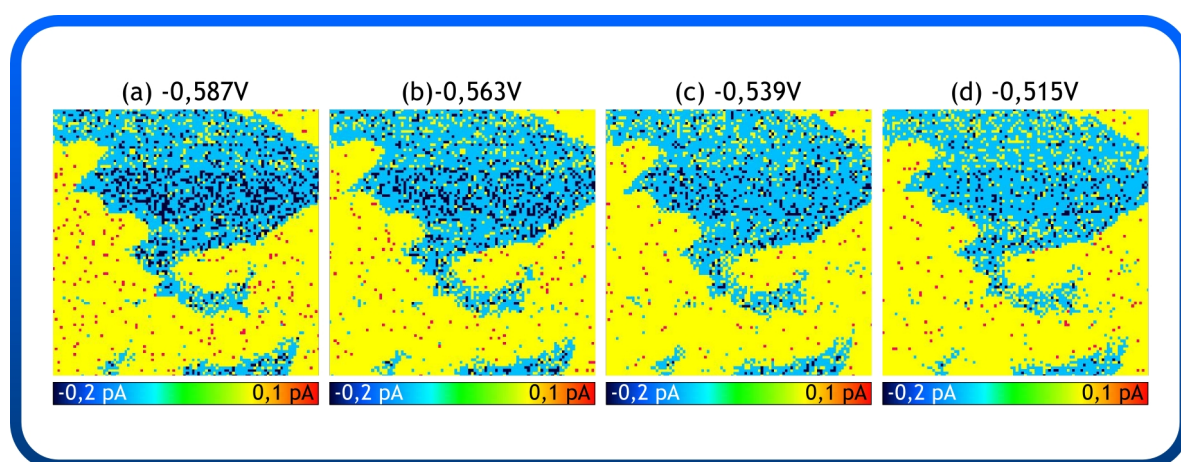


FIG. 4.5 *Images CITS aux basses énergies de la monocouche de P3DDT.* Ces images ont été acquises simultanément avec la topographie de la figure 4.6. La résolution est de 100×100 pixels, la zone de balayage s'étendant sur un carré de 44×44 nm. Les tensions de polarisation sélectionnées sont annotées au-dessus des images. La variation du courant sur le polymère est très faible et le code de couleur des images a été saturé afin de faire ressortir l'uniformité du signal.

La gamme d'énergies adressée sur les images de la figure 4.5 correspond au gap du polymère, dans lequel il faut rechercher les états polaroniques. Ces images affichent un signal spectroscopique nul, homogène sur la monocouche. Les quelques pics de courant visibles, ne présentent en effet aucune corrélation d'une énergie à l'autre, et relèvent de l'artefact. Il n'y a donc pas apparition de polarons dans les chaînes de P3DDT, et on peut écarter *a fortiori* la possibilité d'un transfert de charge depuis le substrat ou la pointe.

La création de polarons avait été invoquée dans le cas du PDA [17, 18], pour expliquer un

phénomène ponctuel de fermeture du gap sur les spectres STS. Les courbes présentant cette caractéristique étaient cependant uniquement obtenues pour des valeurs de courant I_t élevées et les auteurs ont donc supposé qu'une faible distance entre la pointe et la macromolécule était nécessaire pour que se produise l'injection de porteurs de charge. Le courant tunnel de l'ordre du picoampère pour nos mesures, implique probablement une distance pointe-échantillon trop importante, pour que cette injection ait lieu ici.

La figure 4.5 montre que l'on a pas de variation locale de la densité d'état à basse énergie. Cependant, une influence de la conformation des chaînes pourrait aussi s'exprimer par des modifications de la structure électronique en bord de gap, ou dans les états HOMO et LUMO. Les images correspondant à ces énergies doivent donc, à leur tour, être investiguées.

La figure 4.6 donne l'exemple de deux images CITS, que la tension de polarisation situe dans les états HOMO. Un contraste spectroscopique très net apparaît entre le polymère et le graphite, un courant plus fort étant obtenu sur le substrat pour ces énergies (Figure 4.1(a)). Au-dessus de la monocouche, le courant reste relativement constant en dehors des fluctuations statistiques, et on ne peut assigner de signaux spécifiques aux conformations topologiques. L'absence de contraste en fonction de la longueur de chaîne L , laisse à croire que cette dimension est, la plupart du temps, supérieure à la distance de délocalisation des électrons. Selon les simulations, qui prédisent une saturation du gap au-delà de 18 cycles thiophènes, 80% des chaînes sur nos échantillons se trouvent effectivement dans ce cas, mais une variation de la structure électronique devrait être observée pour les 20% restants. On peut certes invoquer la faible superficie couverte par les mesures CITS, pour expliquer cette absence, les chaînes courtes n'étant pas nécessairement sondées. Une signature de la variation du gap devrait néanmoins se retrouver sur les images topographiques, auxquelles les propriétés électroniques contribuent aussi. Ce n'est apparemment pas le cas, et la différence de structure électronique doit donc être suffisamment faible pour se dissoudre dans l'incertitude thermique (50 meV à 300 K). Une seconde hypothèse serait qu'elle soit masquée par l'adsorption sur le substrat, mais cela paraît peu probable au vu des résultats des modélisations décrits plus haut.

La localisation d'un repliement de chaîne à 360° , repéré par un cercle blanc sur la figure 4.6(a), a été reportée sur les images spectroscopiques, soulignant ainsi l'homogénéité du courant dans cette zone. L'absence de contraste peut paraître, au premier abord, surprenante. De telles conformations constituent en effet des défauts de la structure cristalline et sont généralement considérées comme des obstacles au transport.

Seule la modélisation d'une chaîne repliée permettrait de statuer définitivement sur la variation éventuelle des propriétés électroniques. Néanmoins un début d'explication peut être fourni en établissant une analogie avec des oligomères cycliques. Les mesures de spectroscopie optique, effectuées sur ces matériaux, donnent pour un cycle à 18 thiophènes, C18T, un gap de 2,883 eV tandis qu'une chaîne linéaire de dimensions similaires, 19T, présente un gap de 2,959 eV. Le rayon de courbure d'un repliement de chaîne à 360° étant comparable à celui de la molécule C18T, on peut raisonnablement considérer, en gardant à l'esprit les différences entre gap optique et gap de conductance, que l'écart de quelques dizaines de meV, observé entre ces deux valeurs, est conservé dans le cas de chaînes de polymère rectilignes et repliées. L'amplitude de cette variation semble de plus cohérente avec la faible déformation des liaisons C-C au sein du repliement, qui suggère que la délocalisation des électrons en ces points n'est que peu perturbée. Compte tenu de la résolution des spectres, limitée à $2k_bT$ soit 50 meV à

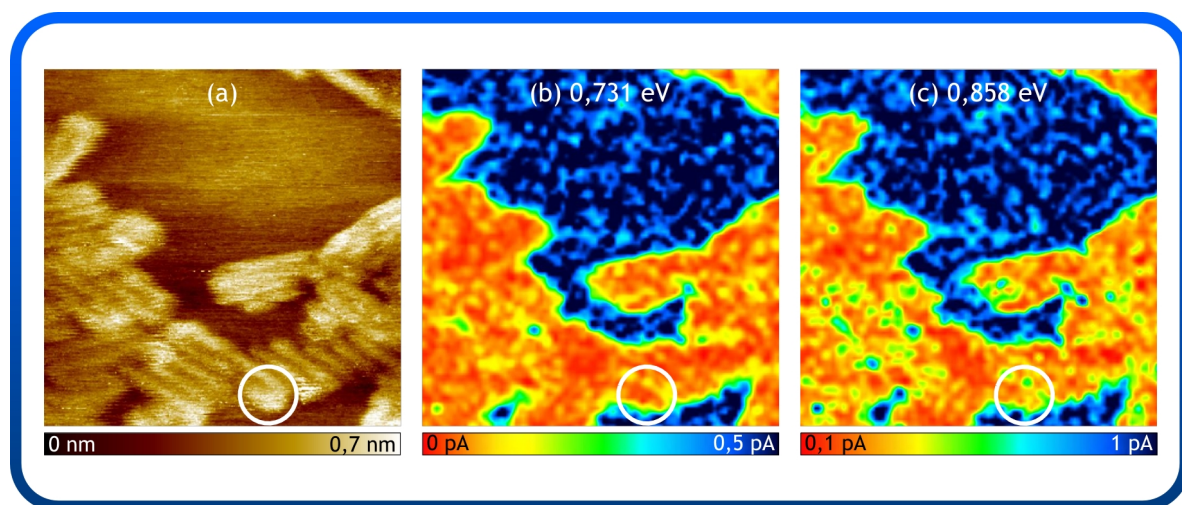


FIG. 4.6 *Images CITS topographiques et spectroscopiques d'une monocouche de P3DDT.* (a) Image topographique de 44×44 nm (300×300 pixels) acquise avec $I_t = 3,9$ pA et $V_g = 1,2$ V, présentant une très faible distorsion thermique (i.e. distorsion due aux effets de dérive thermique). (b) et (c) sont les images spectroscopiques correspondantes. Les énergies de ces images, 0,73 eV pour (b) et 0,86 eV pour (c) les situent dans les états HOMO du polymère. Les cercles blancs indiquent l'emplacement d'un repliement de chaîne à 360° sur les trois images.

300 K, une telle variation restera probablement masquée.

Dans l'expérience dont sont issues les images que nous venons de commenter, la bande spectrale, trop étroite, ne permet pas l'étude des niveaux LUMO. D'autres mesures, non présentées ici, en raison de la forte distorsion thermique dont elles sont affectées, révèlent cependant les mêmes caractéristiques pour ces états.

Pour finir, nous tenons à signaler, qu'aucune variation du gap fonction des effets de charge extrinsèque n'est non plus observée. Le niveau de courant est en effet identique pour des chaînes en bord de film ou au sein de la monocouche et on peut donc supposer que l'écrantage est assumé en majeure partie par la pointe et le substrat, les chaînes de polymères n'y apportant qu'une faible contribution.

4.2 Spectroscopie tunnel sur des chaînes P2 isolées et peu structurées

L'échantillon E8 étudié à la section précédente, présentait on s'en souvient, une deuxième couche partiellement nucléée, constituée de chaînes isolées et peu structurées. Au chapitre 3, la mesure des hauteurs d'empilement $h_{P1-HOPG}$ et h_{P2-P1} a révélé une valeur légèrement supérieure pour h_{P2-P1} , laissant supposer des effets électroniques. La superposition de deux chaînes de polymère, donne en effet naissance à un recouvrement de leurs orbitales π et la délocalisation des électrons dans un tel système est donc accrue par rapport au cas d'une chaîne P1. Cette hypothèse est cependant en désaccord avec le caractère désordonné des chaînes qui

devrait empêcher le π -stacking. Des mesures spectroscopiques sont donc nécessaires pour établir l'origine de cette différence de hauteur.

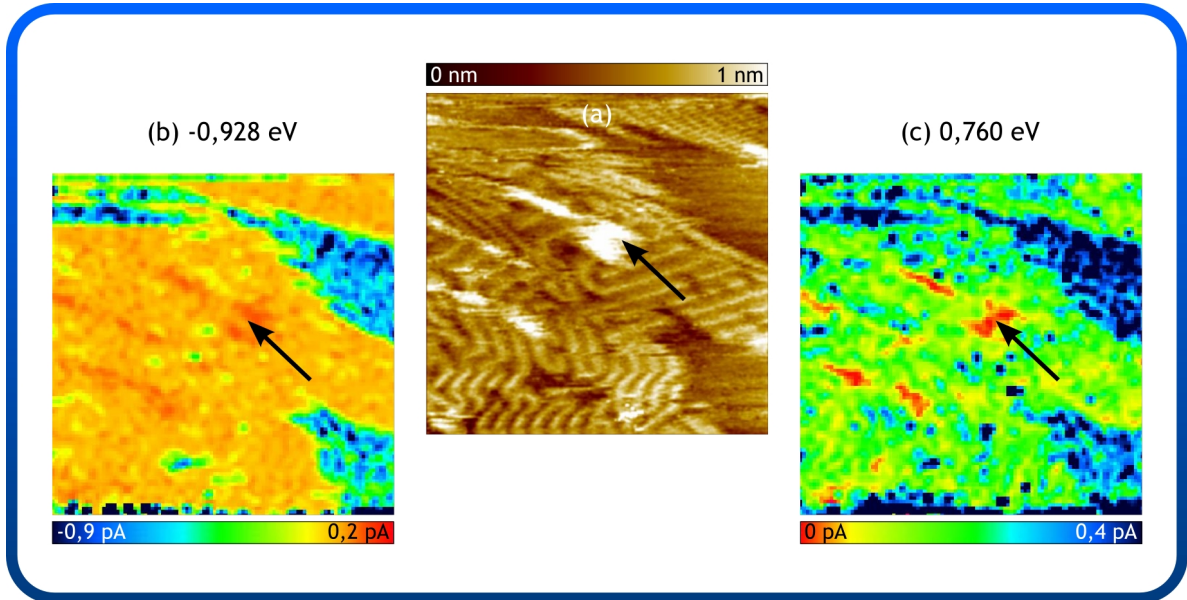


FIG. 4.7 *Contraste spectroscopique sur P2.* (a) Image topographique de 50×50 nm (300×300 pixels) acquise durant une expérience CITS. Les paramètres de régulation pour la topographie sont $I_t = 4,3$ pA et $V_g = 1,5$ V. La double couche présente sur cette zone est signalée par une flèche. Sa forme peu orthodoxe est probablement due à la dérive thermique. Les images spectroscopiques affichent un contraste marqué au-dessus de P2 pour les énergies négatives ((b) $-0,93$ V) et positives ((c) $0,76$ V).

La figure 4.7 présente les résultats d'une expérience CITS, sur laquelle la double couche a pu, elle aussi, être sondée. Sa position sur l'image topographique est signalée par une flèche, reportée sur les images CITS pour mettre en évidence le contraste au-dessus de cette zone. Celui-ci apparaît, pour les tensions de polarisation positives, au-delà de $+0,6$ V, valeur correspondant au bord de l'orbitale HOMO de la monocouche. Un contraste plus faible est aussi visible pour des énergies négatives inférieures à -1 V (Figure 4.7(b)).

Avant de discuter d'une différence de propriétés électroniques entre la monocouche et la deuxième couche, il faut s'assurer de la fiabilité de ce signal spectroscopique. Une bonne régulation du courant tunnel est un prérequis des mesures STS : elle prouve en effet que les caractéristiques observées traduisent réellement la structure électronique des matériaux et non une simple fluctuation du courant, due à une position instable de la pointe. Or le P3DDT est faiblement conducteur et on peut s'interroger, tout spécialement dans le cas où deux chaînes de polymère se trouvent entre les électrodes, sur la possibilité d'obtenir et de réguler le courant demandé. Pour écarter ce doute, une image topographique, sur laquelle des chaînes P1 et P2 sont présentes, est montrée en figure 4.8(a) conjointement avec son image de courant (Figure 4.8(b)). Celle-ci n'affiche quasiment aucun relief, hormis l'espace interchaîne, un peu plus sombre, dont on peut supposer qu'il correspond aux groupements alkyls, isolants. L'histogramme (c) de cette image, confirme l'homogénéité du courant, dont la distribution

est centrée autour de la valeur de consigne $I_t = 2,5 \text{ pA}$. On a donc une régulation efficace sur les deux couches de polymère et le contraste observé peut conséquemment être interprété en terme de variations de la structure électronique. Nous insistons à nouveau sur l'apport du mode bas courant pour ces mesures : les images acquises sans le préamplificateur qui nous permet d'opérer dans ce mode, possèdent un niveau de bruit élevé sur les zones de polymère (voir paragraphe 1.13).

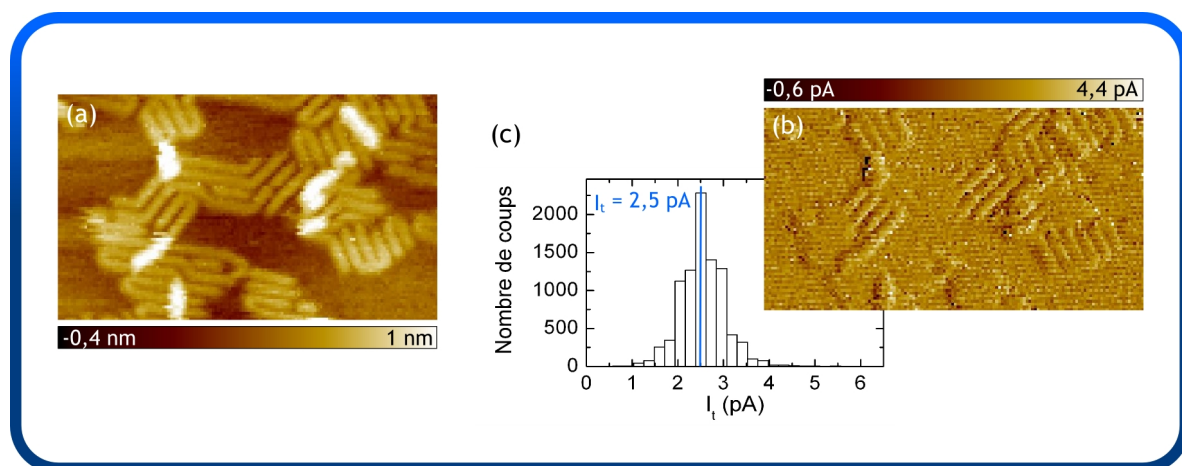


FIG. 4.8 Régulation du courant tunnel sur la double couche P2. (a) Image topographique (reproduite d'après la figure 3.6) de $69 \times 37 \text{ nm}$ ($138 \times 74 \text{ pixels}$) sur laquelle on peut observer plusieurs chaînes P2. Les valeurs de consigne sont $I_t = 2,5 \text{ pA}$ et $V_g = 1,4 \text{ V}$. L'image de courant correspondante, ainsi que son histogramme, sont présentés en (b) et (c). On retrouve pour la valeur moyenne du courant, la consigne $I_t = 2,5 \text{ pA}$. En dehors d'une légère modulation qui reflète celle appliquée sur V_g par la détection synchrone, le niveau de courant sur l'image (b) est très homogène. On a donc une bonne régulation, aussi bien pour les chaînes P1 que pour P2.

Comme le montre la figure 4.9(a), les spectres STS enregistrés au-dessus de P1 et P2 présentent des caractéristiques communes. Tous deux possèdent en effet un plateau de densité nulle, mais la superposition des courbes révèle qu'il est plus étendu pour P2. Au lieu des $1,7 \text{ eV}$ obtenus précédemment pour la monocouche, on mesure $E_g = 2 \text{ eV}$, la variation étant principalement due à un déplacement de la bande des états HOMO vers les hautes énergies. Si la densité d'états reste nulle sur une plus grande gamme d'énergie pour P2, une fois sortie de cette zone, son accroissement est plus rapide⁽⁶⁾. Notamment, si l'on se place aux tensions de polarisation pour lesquelles sont généralement acquises les images topographiques (environ $1,4 \text{ eV}$), la densité d'états est plus élevée sur P2 que sur P1. Pour des distances pointe-macromolécule identiques, un courant plus fort sera donc recueilli sur P2, obligeant la pointe à se rétracter pour maintenir la valeur de consigne. La différence entre les hauteurs d'empilement $h_{P1-HOPG}$ et h_{P2-P1} trouve donc là son explication.

L'augmentation du gap de conductance pour les chaînes P2 est intrigante. En effet nous avons évoqué à plusieurs reprises les interactions de π -stacking généralement attendues pour

⁽⁶⁾ les courbes bleues et rouges correspondant à P1 et P2, respectivement, sont tracées selon des échelles différentes.

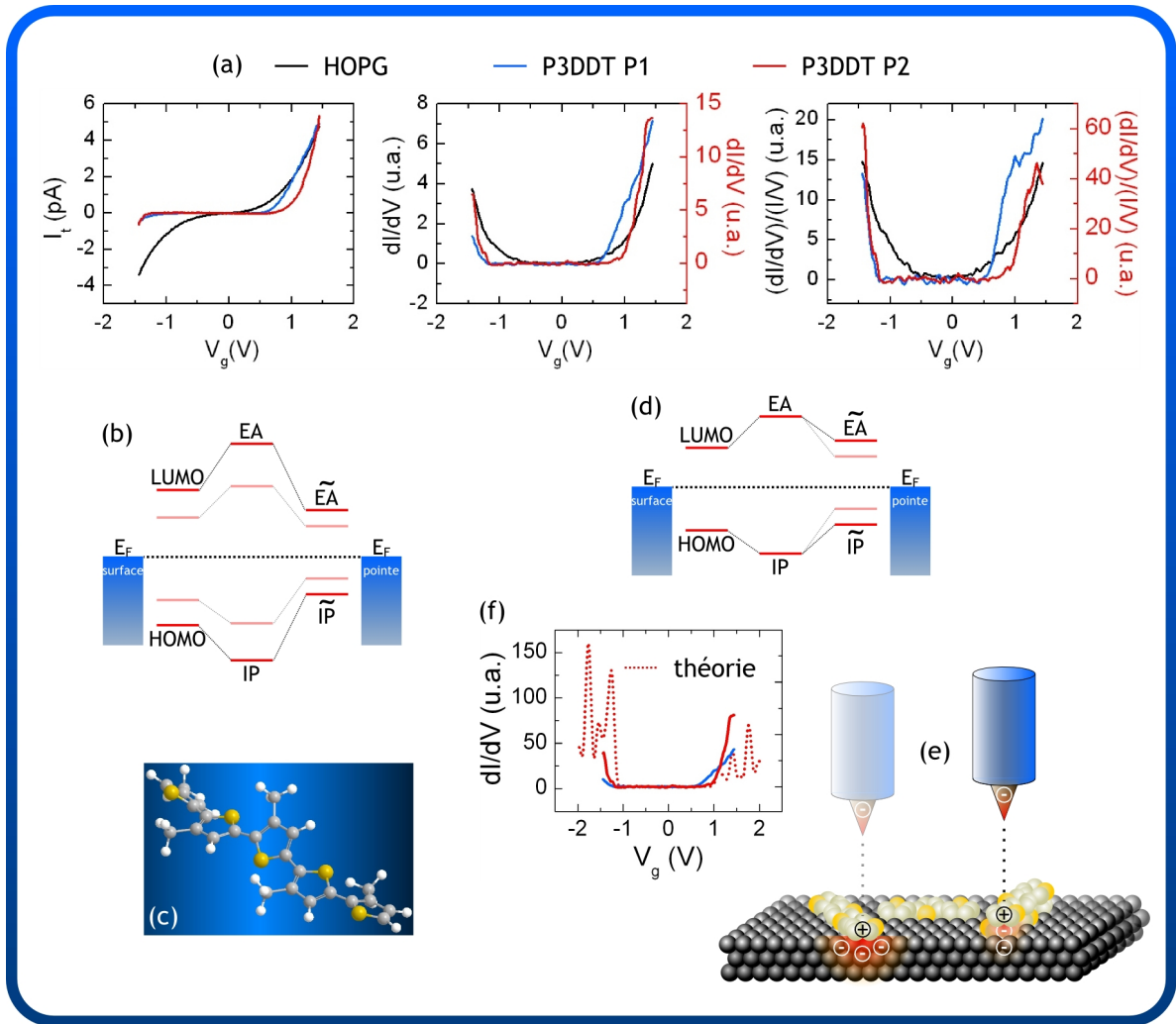


FIG. 4.9 Variation du gap de conductance sur P2. (a) Courbes $I(V)$ expérimentales, dI/dV et dI/dV normalisés enregistrés lors de mesures CITS, assistées par une détection synchrone, au dessus du substrat HOPG (noir), de la monocouche de polymère P1 (bleu), et de la deuxième couche P2 (rouge). Les consignes de régulation pour l'image topographique sont $I_t = 4,6$ pA et $V_g = 1,42$ V. Pour les dérivées, la courbe correspondant à P2 a été tracée sur une échelle verticale indépendante, portée à la droite des graphes, en rouge. Les courbes bleues et noires partagent quant à elles la même échelle. (b) Modification du diagramme énergétique de la jonction tunnel, suite à un élargissement du gap HOMO-LUMO causé par la mauvaise structuration des chaînes P2. Un exemple de chaîne mal structurée, dans laquelle les cycles thiophènes sont inclinés les uns par rapport aux autres, est donné en (c). Pour des raisons de visibilité, les groupement dodécyls ont été remplacé par des méthyls. (d) Modification du diagramme énergétique de la jonction tunnel, suite à une réduction des effets d'écrantage de charge sur P2. Ce phénomène est illustré en (e). (f) Superposition de la courbe expérimentale obtenue sur P2, à un spectre simulé, pour lequel les effets de charges extrinsèques ont été artificiellement supprimés [28]. Le dI/dV correspondant à P1 a aussi été reporté pour comparaison.

des chaînes empilées de cette manière. Celles-ci permettent une délocalisation des électrons plus importante, induisant donc une diminution du gap, qui a pu être mise en évidence, selon

les cas, par des mesures optiques [37] ou par spectroscopie tunnel [6].

Le raisonnement tenu au paragraphe 4.1.2, pour déterminer l'origine d'une éventuelle variation du gap de conductance est toujours valable ici. On distingue donc deux causes possibles à l'accroissement observé. La première, serait une modification des propriétés électroniques intrinsèques de la molécule, impliquant un élargissement du gap HOMO-LUMO (Figure 4.9(b)). Dans les polymères, ces propriétés dépendent fortement des interactions π - π le long du squelette π -conjugué, or ces dernières sont très sensibles au désordre. Des simulations ont montré en particulier, que ce soit pour les polythiophènes [38] ou pour d'autres polymères π -conjugués [39], que des angles de torsion entre les cycles aromatiques adjacents pouvaient affecter le gap HOMO-LUMO. Nous avons supposé une conformation planaire moyenne pour les chaînes P2, mais les cycles thiophènes n'ont jamais pu être résolus, et il n'est donc pas exclu qu'ils soient légèrement inclinés les uns par rapport aux autres (Figure 4.9(c)). Dans cette hypothèse, rendue plausible par l'aspect peu structuré des chaînes, les interactions de π -stacking avec les macromolécules sous-jacentes seraient inhibées, ce qui expliquerait que l'on n'observe pas la réduction du gap attendue. La perturbation de l'interaction intra-chaîne induirait en outre l'accroissement mesuré.

La seconde hypothèse met en jeu les effets de charge extrinsèques, qui comme le montre la figure 4.9(d), peuvent induire une variation effective du gap de conductance, sans que la structure électronique intrinsèque du P3DDT soit modifiée. Ils dépendent, nous l'avons dit plus haut, de l'environnement électrostatique des molécules, or celui-ci est différent pour les chaînes P1 et P2. Si la contribution de la pointe à l'écrantage des charges sera plus ou moins identique dans les deux cas, la distance molécule-substrat, accrue pour P2, peut avoir des conséquences importantes. Le contact direct entre les chaînes P1 et le graphite permet en effet une compensation efficace de la charge injectée, qui se voit affaiblie par l'éloignement dans le cas de P2. Les chaînes de polymère sous-jacentes, moins polarisables, ne suffisent pas à pallier ce manque comme l'illustre la figure 4.9(e). Des phénomènes similaires ont été rapportés pour d'autres multicouches organiques [36] ou encore pour des molécules déposées sur des substrats métalliques recouverts d'une fine couche d'isolant [40]. Dans les deux cas, l'augmentation de la distance molécule-métal, que ce soit par le dépôt d'une nouvelle couche organique ou par l'utilisation d'un isolant plus épais, entraîne, en raison de la réduction des effets de charge, un élargissement du gap mesuré.

D'autre part l'isolement des chaînes P2, les prive de l'écrantage réalisé par des chaînes voisines. Les mesures CITS réalisées sur la monocouche nous incitent cependant à croire que cette contribution est négligeable, et sa disparition doit donc avoir un impact limité.

Au final, pour une même charge injectée, la charge ressentie par P2 sera plus forte que pour P1. La modération du gap de quasi-particule par les effets de charge est donc plus faible, et la différence $\widetilde{EA} - \widetilde{IP}$ augmentée (Figure 4.9) pourrait masquer un éventuel resserrement du gap HOMO-LUMO par le π -stacking.

Dans la première hypothèse, la modification de la structure électronique dépend de l'inclinaison des cycles thiophènes, qui est certes suggérée par l'aspect peu structuré des chaînes, mais n'a pu être observée. Au contraire, l'environnement électrostatique des chaînes P2 est connu, et la réduction des effets de charge que nous venons de décrire, peut donc être considérée comme avérée. Il n'est cependant pas possible de dire si elle suffit, à elle seule, à accroître le gap de conductance ou si, à l'inverse, les deux phénomènes se combinent. À titre de com-

paraison, nous avons superposé sur la figure 4.9(f), le spectre dI/dV enregistré pour P2 (trait plein) et un spectre calculé (trait pointillé) en éliminant artificiellement les effets de charges. Bien qu'on ne puisse conclure sur cette seule base, l'accord entre les courbes, et en particulier le déplacement vers les hautes énergies des orbitales HOMO, est frappant.

4.3 Effet de la structuration sur les propriétés électroniques

4.3.1 Interprétation de la surbrillance

Nous avons décrit, au chapitre 3, l'apparition d'un phénomène de surbrillance sur la deuxième couche de l'échantillon E24, lors de la structuration par recuit. Ce phénomène se produit uniquement sur les chaînes parallèles, pour lesquelles nous avons suggéré, par ailleurs, qu'un fort recouvrement avec les orbitales π des chaînes P1 sous-jacentes survenait. On peut alors s'interroger sur une possible origine électronique de la surbrillance, bien qu'en toute rigueur deux hypothèses doivent être envisagées :

- dans la première la surbrillance est d'origine électronique : elle résulterait d'une densité électronique accrue au-dessus des chaînes parallèles, en raison des interactions π - π avec la monocouche.
- dans la seconde elle est d'origine topographique, et serait alors causée par l'empilement d'une troisième chaîne de polymère P3 sur P1 et P2. C'est d'ailleurs l'interprétation donnée par Sakaguchi *et al.* pour des effets de ce genre, sur des polythiophènes synthétisés par voie électrochimique sur I-Au(111) [19].

Les images topographiques montrent que ce phénomène de surbrillance ne concerne généralement qu'une partie de la chaîne et qu'il est en outre affecté par le balayage de la pointe. Le premier élément penche en faveur de la seconde hypothèse, attendu que le π -stacking devrait apparaître sur l'intégralité des segments où la conformation parallèle est maintenue et non pas de manière partielle. En suivant le même raisonnement, une éventuelle dépendance du π -stacking au balayage, impliquerait la perte de la conformation parallèle, ce qui va à l'encontre des observations, les chaînes P2 paraissant intactes après disparition de la surbrillance. Au vu des données topographiques, l'hypothèse d'un effet électronique semble donc *a priori* moins plausible. On ne peut cependant donner à ces considérations une valeur de preuve, et des mesures spectroscopiques complémentaires seraient nécessaires pour invalider l'une ou l'autre des hypothèses. À ce jour malheureusement, elles n'ont jamais pu être réalisées sur les échantillons présentant ce phénomène, le courant de consigne à la limite du picoampère requis pour les imager, rendant l'acquisition spectroscopique très délicate. Afin de discuter, tout de même, d'une origine vraisemblable de la surbrillance, nous nous appuyerons sur des images AFM en modulation de fréquence (FM-AFM), enregistrées parallèlement. Cette seconde technique sonde en effet des interactions pointe-échantillon différentes et la comparaison avec les images STM devrait donc amener de nouveaux éléments de discussion.

Des images AFM ((d),(e) et (f)) de l'échantillon E24 à différentes températures de recuit, sont présentées sur la figure 4.10, en vis-à-vis d'images STM ((a),(b) et (c)) acquises dans les mêmes conditions. La résolution atteinte en AFM ne permet pas de discerner les chaînes de polymère, ce qui rend l'interprétation de ces images plus difficile. Il est cependant possible

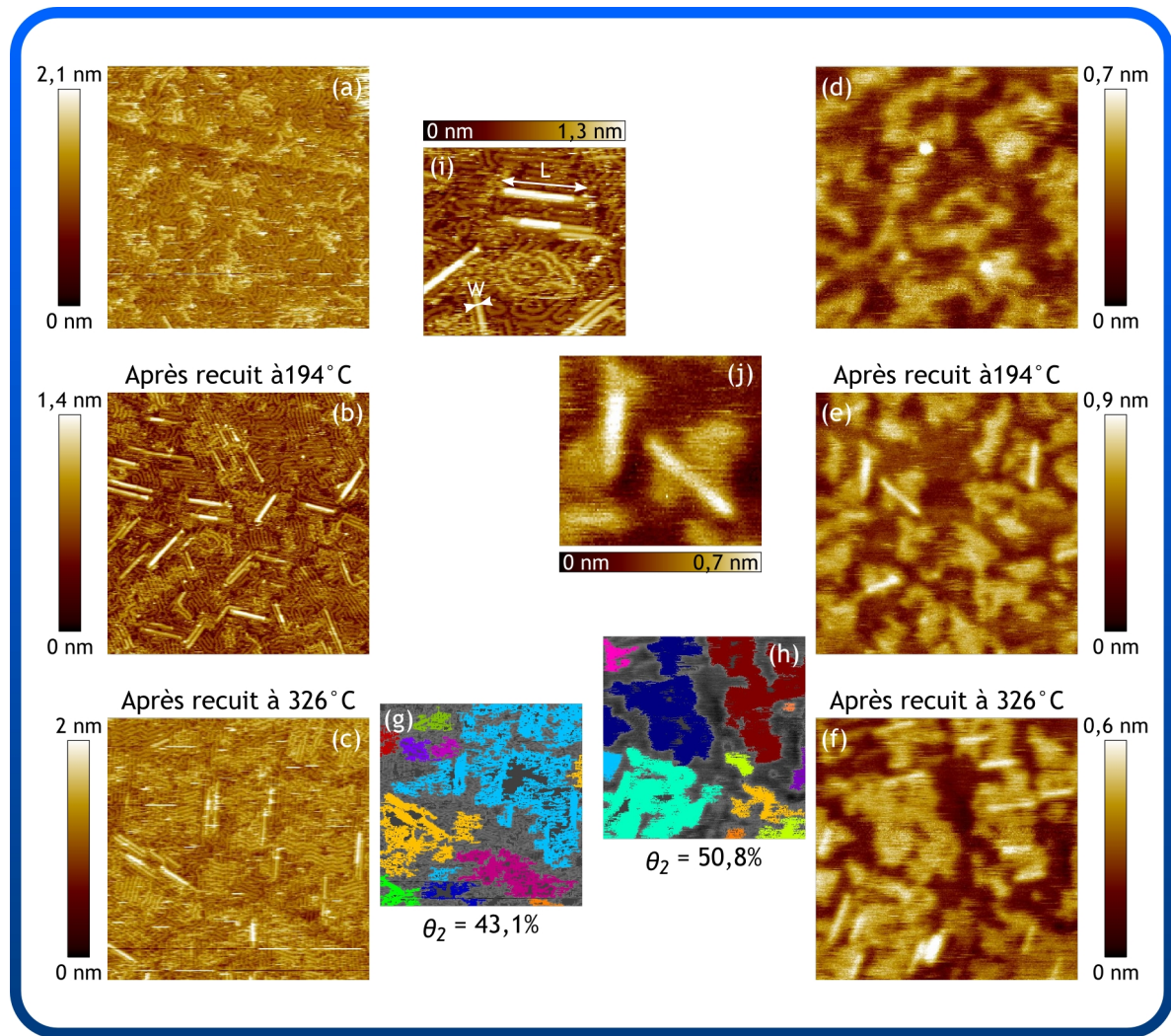


FIG. 4.10 *Comparaison des images STM et FM-AFM.* (a),(b),(c) Images STM de 150×150 nm, obtenues sur l'échantillon E24, avant recuit (a), après recuit à 194°C (b) ou 326°C (c). (d),(e),(f) sont les images AFM correspondantes. (g) et (h) sont les résultats des analyses de grain réalisées sur (c) et (f) respectivement. Si les dimensions sont identiques pour toutes les images, les paramètres d'acquisition varient : (a) $I_t = 0,8$ pA et $V_g = 1,4$ V, (b) et (c) $I_t = 1$ pA et $V_g = 1,4$ V (d) $\Delta f = -15$ Hz et $A_{vib} = 0,08$ V, (e) $\Delta f = -15$ Hz et $A_{vib} = 0,2$ V, (f) $\Delta f = -15$ Hz et $A_{vib} = 0,15$ V. (i) et (j) correspondent à des zooms de 53×50 nm dans les images (b) et (e) mettant en évidence dans le premier cas, les chaînes parallèles et le phénomène de surbrillance, et dans le second cas, les bâtonnets observés en AFM. La résolution est à peu près équivalente pour ces deux images : $0,3$ nm/pixel pour (i) et $0,5$ nm/pixel pour (j).

d'établir, par comparaison, une correspondance avec les caractéristiques observées en STM. Ainsi sur la figure 4.10(d), l'aspect des zones claires rappelle celui des chaînes P2 désorganisées de la figure 4.10(a). Cette ressemblance se maintient après recuit, puisque ces zones suivent un parcours d'organisation similaire à celui de la deuxième couche, se structurant dans un premier temps (Figure 4.10(e)), puis se regroupant pour former des îlots plus étendus (Figure 4.10(f)). L'adéquation entre zones claires et double couche est d'ailleurs confirmée par les analyses

de grain après recuit à 326°C (Figures 4.10(g) et 4.10(h)), qui montrent que les domaines P2 observés en STM, de par leur forme, leurs dimensions, et leur répartition sur la surface, s'identifient aux zones claires des images AFM. L'arrière plan, plus sombre, représente quant à lui la monocouche. Son homogénéité est due à l'absence de relief de la couche P1, qui est complète.

Un certain nombre de différences apparaissent entre les images réalisées par l'une ou l'autre technique. Les contours de la double couche, par exemple, semblent beaucoup plus flous en AFM, ce qui peut s'expliquer par des effets de convolution avec la pointe plus importants, résultant des contributions à longue portée de l'interaction sondée dans ce cas. D'autre part, les taux de couverture θ_2 déduits des images AFM et STM présentent initialement un écart non négligeable, qui va s'amenuisant lorsque l'on augmente la température de recuit. Nous attribuons cela au balayage des chaînes par la pointe, qui réduit artificiellement le taux de couverture aux basses températures de recuit, pour lesquelles les chaînes, peu organisées, restent mobiles en surface. Le déplacement induit par la pointe est d'autant plus fort, que celle-ci est proche de l'échantillon. Or l'AFM en modulation de fréquence, aussi appelé AFM non-contact, se caractérise par une distance pointe-échantillon supérieure à celle du STM, ce qui justifie qu'il donne des taux de couverture effectifs plus élevés. Après recuit à haute température, les chaînes P2 s'organisent selon des architectures qui les stabilisent sur la surface. L'effet du balayage est alors moins marqué et les différences entre STM et AFM s'estompent.

Un écart est aussi observé entre les hauteurs d'empilement mesurées en STM et en FM-AFM. La valeur h_{P2-P1} de 0,30 nm déterminée à partir des images STM, se voit réduite de moitié pour les images AFM, où $h_{P2-P1} = 0,15$ nm. Nous supposons que cette différence est due à la nature des interactions auxquelles le STM et l'AFM sont sensibles.

Outre les îlots, à présent associés à la double couche P2, des bâtonnets intenses sont aussi visibles sur les images AFM (Figures 4.10(e), 4.10(f) et 4.10(j)). Leur apparition après recuit, concorde avec celle des chaînes parallèles, ce qui laisse supposer qu'ils y sont reliés.

Dans un premier temps, nous avons établi une correspondance directe entre les bâtonnets observés en AFM et les chaînes parallèles des images STM, pensant qu'ils représentaient le même objet. Néanmoins la variation de contraste observée sur les bâtonnets, les fait clairement ressortir du niveau moyen de la double couche (Figure 4.11(b)), alors que les chaînes parallèles ne s'en détachent pas particulièrement. Cette surélévation par rapport à P2 rappelle celle de la surbrillance, aussi avons nous fait le rapprochement avec ce phénomène dans un second temps.

Les hauteurs mesurées en STM et AFM ne sont fiables ni dans un cas, ni dans l'autre, car elles dépendent fortement de l'interaction entre la pointe et la surface. Pour des surfaces inhomogènes, une modification de l'interaction peut résulter en une variation de hauteur sur les images, n'ayant aucune réalité topographique. Nous avons eu l'occasion d'évoquer ce problème à plusieurs reprises pour le STM, et la littérature montre qu'il est identique en FM-AFM [41, 42]. *A fortiori* la comparaison de hauteurs relevées en AFM et en STM est délicate, comme cela est illustré par les hauteurs d'empilement de P2 sur P1. Les bâtonnets ne peuvent donc être assimilés à la surbrillance sur la seule base de leur surélévation.

Afin de déterminer s'ils correspondent aux chaînes parallèles ou à la surbrillance, nous avons étendu l'analyse comparative à d'autres caractéristiques de ces objets. Leurs dimensions ont ainsi été mises en relation avec celles des chaînes parallèles dans le tableau 4.1. Les valeurs données ici sont des moyennes, L et W ayant été définies comme indiqué par la figure 4.10(i).

	STM	FM-AFM
	chaînes parallèles	bâtonnets
L (nm)	$19,03 \pm 7,00$	$19,24 \pm 1,28$
W (nm)	$1,56 \pm 0,35$	$5,95 \pm 1,66$

TAB. 4.1 *Dimensions moyennes des chaînes parallèles en STM et des bâtonnets en AFM.*

Si les longueurs de ces deux éléments semblent en excellent accord, leurs largeurs établissent de manière irréfutable que les mesures AFM, de par les effets de convolution, donnent lieu à une surestimation. La longueur réelle des bâtonnets est donc probablement inférieure à celle des chaînes parallèles, comme c'est le cas de la surbrillance, qui n'apparaît que partiellement. L'association entre bâtonnets et surbrillance est d'autre part encouragée par leurs fréquences d'apparitions respectives. Le tableau 4.2 montre en effet qu'elles sont tout à fait similaires alors que celle des chaînes parallèles est beaucoup plus élevée.

STM		FM-AFM
chaînes parallèles	surbrillance	bâtonnets
$(6,7 \pm 3,2) \times 10^{-4} \text{nm}^{-2}$	$(2,1 \pm 1,4) \times 10^{-4} \text{nm}^{-2}$	$(2,3 \pm 0,9) \times 10^{-4} \text{nm}^{-2}$

TAB. 4.2 *Fréquence d'apparition des chaînes parallèles en STM, de la surbrillance et des bâtonnets en AFM.*

Plusieurs indices nous incitent donc à conclure que les bâtonnets des images AFM, correspondent à la surbrillance des chaînes parallèles en STM. Cela ne nous renseigne cependant pas sur l'origine électronique ou topographique de ce phénomène. En effet, des études montrent que le FM-AFM est très sensible aux forces électrostatiques [42], et les bâtonnets pourraient donc traduire eux aussi un accroissement de la densité électronique au-dessus des chaînes parallèles, suite à des effets de π -stacking.

Une confrontation des profils relevés sur la surbrillance et sur les bâtonnets a été effectuée sur la figure 4.11. On obtient pour la surbrillance une surélévation de 0,40 nm, supérieure à la hauteur d'empilement des chaînes P2 sur P1 (0,30 nm). Bien que les valeurs soient différentes, une évolution similaire est observée pour les bâtonnets, dont la hauteur effective est de 0,20 nm alors que $h_{P_2-P_1}$ est seulement de 0,15 nm. En toute rigueur, une compensation des forces électrostatiques en mode KPFM (Kelvin Probe Force Microscopy), permettant de s'affranchir des effets électroniques et d'obtenir des hauteurs uniquement déterminées par les interactions de Van der Waals [42], serait nécessaire pour pouvoir trancher. Néanmoins, dans les deux cas, la surélévation nous semble trop importante pour être seulement due à des effets électroniques et nous considérerons que la surbrillance est plus probablement causée, comme nous l'avions initialement supposé, par l'empilement d'une troisième chaîne sur les deux premières.

Cela ne signifie pas, en revanche, qu'il n'y a pas d'interactions de π -stacking entre les chaînes P1 et P2 parallèles. Au contraire, l'évolution des hauteurs $h_{P_2-P_1} < h_{P_3-P_2}$ pourrait traduire de tels effets. D'autre part, l'apparition d'un empilement 3D, perturbant le mode de croissance couche par couche adopté jusque-là, est, à notre sens, une preuve indirecte de l'existence du π -stacking. Nous pensons en effet que cet empilement est rendu favorable par le recouvrement des orbitales π entre les chaînes des différentes couches et ne peut avoir lieu sans lui. Le fait qu'il se produise uniquement pour les chaînes parallèles, qui sont les plus susceptibles d'expé-

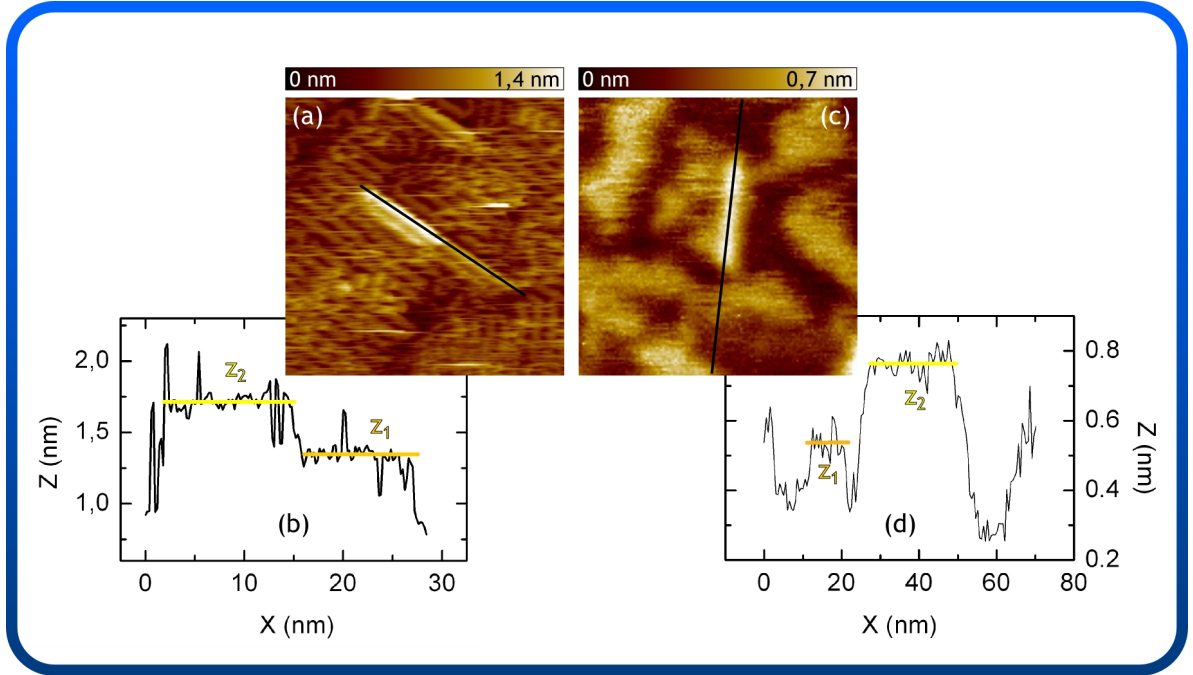


FIG. 4.11 *Confrontation des profils de hauteurs obtenus sur la surbrillance et les bâtonnets.* (a) Image STM de 40×40 nm (200×200 pixels) acquise sur E24 après recuit à 326°C avec un point de consigne ($I_t = 1$ pA, $V_g = 1,4$ V). Le profil correspondant à la ligne noire tracée sur cette image est donné en (b). (c) Image FM-AFM de 65×65 nm (200×200 pixels) acquise sur le même échantillon dans les mêmes conditions avec un point de consigne ($\Delta f = -15$ Hz, $A_{vib} = 0, 20$ V). Le profil de hauteur du bâtonnet est donné en (d).

rimer ces interactions, semble aller dans ce sens.

4.3.2 Propriétés électroniques de deux chaînes π -stackées

Au chapitre 3, nous avons déjà supposé, que les chaînes P2 parallèles de l'échantillon E24 entraient en interaction de π -stacking avec la monocouche. Cette assertion avait été justifiée d'une part par leur aspect hautement structuré ainsi que leur orientation, parallèle aux chaînes P1. D'autre part la stabilité de ces chaînes sur la surface, nous avait semblé révélatrice d'une interaction forte avec la monocouche, que nous avons donc attribuée au π -stacking. Ces éléments sont en revanche absents dans le cas des chaînes transverses ou dans celui des chaînes P2 non structurées de E8, où l'orientation et la structuration paraissent moins favorables au recouvrement des orbitales π . La sensibilité de ces chaînes au balayage indique de plus un ancrage sur la monocouche relativement faible.

La discussion menée au paragraphe précédent apporte des arguments supplémentaires en faveur de l'existence de π -stacking au sein des chaînes parallèles. Celles-ci sont en effet souvent couvertes par d'autres brins de polymère, menant à une épaisseur locale de 3 monocouches. Nous pensons que tels empilements 3D sont rendus possibles par le gain d'énergie que génère le recouvrement des orbitales π des trois chaînes. Ici encore, le phénomène est observé uniquement sur les chaînes parallèles, cette sélectivité portant à croire qu'elles seules sont en

configuration de π -stacking.

Nous discutons dans ce paragraphe, de l'influence de ce dernier sur les propriétés électroniques des chaînes de polymère. Pour cela nous présenterons dans un premier temps, les calculs de structure de bande, réalisés par Alejandro Lopez-Bezanilla, Mathieu Dubois et Stéphane Roche au CEA-Grenoble/DRFMC/SPSMS, pour deux chaînes de P3DDT π -stackées. Les résultats ainsi obtenus, seront ensuite utilisés, pour discuter de la possibilité de mettre en évidence l'effet du π -stacking sur les images STM ou par des mesures de spectroscopie tunnel sur l'échantillon E24. Notre hypothèse, d'un phénomène limité aux chaînes parallèles, sera réexaminée dans cette perspective et nous tenterons de déterminer si elle peut être confirmée en l'état actuel de nos connaissances, ou si au contraire d'autres mesures sont nécessaires.

Une configuration de π -stacking est montrée à la figure 4.12(d) pour deux chaînes de P3DDT, dont seules les unités de répétitions ont été représentées. On peut noter que, dans ce cas, les soufres des cycles thiophènes inférieurs et supérieurs pointent dans des directions opposées. Cette conformation anti-parallèle a été choisie, car il nous semble plus favorable d'éviter la superposition des chaînes dodécyles de P1 et P2. Nous signalons, cependant, que du point de vue des modélisations, dans lesquelles les groupements dodécyles ont été remplacés par des atomes d'hydrogène, les conformations parallèle et anti-parallèle sont équivalentes.

La structure de bande d'une chaîne unique adsorbée sur HOPG (Figure 4.12(a)) a été adjointe à celle calculée en figure 4.12(c) pour la géométrie donnée par (d). La comparaison de ces deux graphiques, permet de mettre en évidence une réduction marquée du gap HOMO-LUMO pour les deux chaînes π -stackées. On mesure à présent $E_g^{P2} = 1,19$ eV, la variation par rapport à la chaîne de la monocouche étant de 0,30 eV. Cette modification notable des propriétés électroniques du polymère se répercute, bien entendu, sur le gap de quasi-particule qui, toujours d'après les calculs, devient égal à 2,04 eV, enregistrant à peu près la même variation que le gap HOMO-LUMO. Cette dernière pourrait cependant être masquée aux yeux du STM par des effets de charges extrinsèques. Les simulations complètes des spectres STS n'ayant pas encore abouti pour ce système, nous discuterons la possibilité de contrastes spectroscopiques entre les chaînes de la double couche transverses et parallèles, puis entre celles-ci et P1, en nous basant sur les résultats de la modélisation sur P1 et de nos mesures CITS sur E8, que nous rappellerons brièvement ici.

Les modélisations nous ont permis de détailler, au paragraphe 4.1.1, les différentes contributions au gap de conductance :

- la structure électronique intrinsèque du polymère est le point de départ.
- une première perturbation apparaît lorsque des charges sont injectées dans la chaîne, due à une réorganisation du nuage électronique. L'énergie nécessaire pour arracher ou ajouter un électron au polymère est donnée par des niveaux de transition IP et EA , non équivalents aux états moléculaires HOMO et LUMO, et permettant de définir un gap de quasi particules $E_g^{qp} = EA - IP$
- la seconde perturbation provient de la réaction des électrodes, qui tendent à écranter ces mêmes charges, réduisant ainsi le gap de quasi particule à $\widetilde{E}_g^{qp} = \widetilde{EA} - \widetilde{IP}$.
- enfin, l'application d'une tension de polarisation, entraîne un décalage des niveaux moléculaires, qui dépendra de leur couplage à chacune des électrodes.

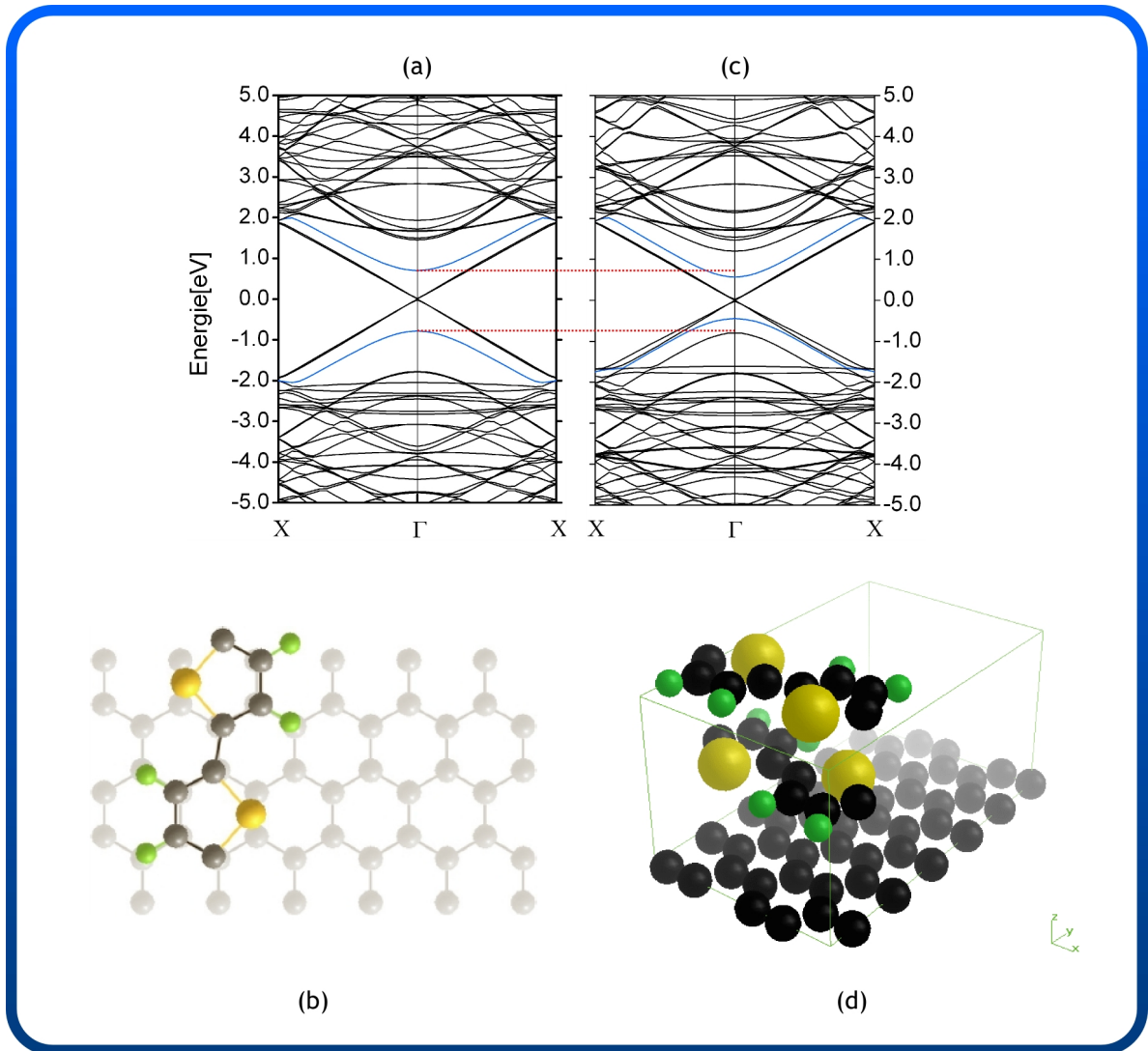


FIG. 4.12 *Structure électronique de deux chaînes π -stackées sur HOPG.* (a) Structure de bandes calculée pour une chaîne infinie de P3DDT adsorbée sur un plan de graphène. La cellule unité à laquelle ont été appliqués les calculs est représentée en (b). (c) Structure de bandes calculée pour deux chaînes de P3DDT π -stackées et adsorbées sur le graphite. On voit une réduction du gap par rapport au cas d'une chaîne P1. (d) Cellule unité utilisée pour le calcul de (c). Une conformation anti-parallèle a été choisie ici, dans laquelle les soufres de deux thiophènes superposés pointent en directions opposées. En raison des interactions entre les chaînes dodécyles, nous pensons que cette conformation est la plus probable. Les calculs, cependant, ne tiennent pas compte de ces groupements, et les conformations parallèles et anti-parallèles y apparaissent équivalentes.

Dans le cas de P1, la contribution de chacune de ces perturbations a pu être calculée, les spectres simulés à partir de ces données étant en excellent accord avec les courbes expérimentales. Jusqu'à peu des simulations pour les chaînes P2 étaient manquantes. Les mesures CITS montraient cependant un élargissement du gap de conductance de 0,30 eV, dû, en partie, à

la réduction des effets de charge extrinsèques. Cet affaiblissement de l'écrantage, découle de l'éloignement des macromolécules P2 au graphite et sera identique pour toutes les chaînes de la deuxième couche. Une seconde contribution a été évoquée, qui serait liée à une augmentation du gap HOMO-LUMO des molécules, dont la mauvaise structuration affecterait le recouvrement intrachaine des orbitales π . La réalité de cette dernière assertion n'a cependant pu être vérifiée.

À partir de ces résultats, nous avons tenté d'évaluer le gap de conductance des chaînes P1, P2 transverses et P2 parallèles par une démarche phénoménologique, dont les différentes étapes sont explicitées le tableau 4.3. Pour plus de simplicité, nous avons considéré un décalage des niveaux, sous l'effet de la tension de polarisation, identique pour toutes les chaînes. La distance de travail pointe-échantillon est en effet suffisamment grande dans le mode bas courant, pour que le couplage aux électrodes ne soit pas modifié de manière significative selon que les molécules appartiennent à la première ou à la seconde couche. Le gap de conductance est alors proportionnel à la valeur $\widetilde{EA} - \widetilde{IP}$ donnée dans la dernière ligne du tableau.

	Chaînes P1	Chaînes P2 transverses		Chaînes P2 parallèles	
		non π -stackées	π -stackées	non π -stackées	π -stackées
Gap HOMO-LUMO (eV)	1, 49	1, 49	1, 19	1, 49	1, 19
Effet de la mauvaise structuration	\times	$+S$	$+S$	\times	\times
E_g^{qp} (eV)	2, 33	$2, 33 + S$	$2, 04 + S$	2, 33	2, 04
Écrantage des charges (eV)	$C_1 = 1, 4$	$C_2 < C_1$	$C_2 < C_1$	$C_2 < C_1$	$C_2 < C_1$
$\widetilde{EA} - \widetilde{IP}$ (eV)	$2, 33 - C_1$	$2, 33 + S - C_2$	$2, 04 + S - C_2$	$2, 33 - C_2$	$2, 04 - C_2$

TAB. 4.3 Évaluation du gap de conductance pour les chaînes P1, P2 transverses et P2 parallèles. Les différentes contributions au gap de conductance sont détaillées pour chaque chaîne. S correspond à l'accroissement du gap HOMO-LUMO, dû à une mauvaise structuration des chaînes, tandis que C_1 et C_2 , symbolisent les effets de charges extrinsèques pour les chaînes de la première et de la deuxième couche respectivement. Ces valeurs ont été définies comme positives. NB : le gap $\widetilde{EA} - \widetilde{IP}$ est relié au gap de conductance par la relation $E_g = (\widetilde{EA} - \widetilde{IP})/(1 - \eta)$

Comme nous l'avons dit le cas de P1 a été élucidé par les modélisations, les chaînes étant bien structurées et ne présentant pas d'accroissement du gap HOMO-LUMO additionnel. Il est de plus intéressant de noter qu'elles n'ont qu'une faible interaction avec le substrat : leur structure électronique intrinsèque est très proche de celle de la macromolécule isolée.

Le cas des chaînes transverses s'apparente, lui, à celui des chaînes P2 non structurées de

l'échantillon E8. Leur aspect désordonné les rend en effet, elles aussi, susceptibles de subir un accroissement de leur gap HOMO-LUMO découlant d'une mauvaise structuration. De plus l'interaction de ces deux types de chaînes avec la monocouche semble similaire : elles restent relativement mobiles, laissant supposer une interaction faible. Le seul point délicat concerne l'écrantage des charges. Si la distance aux électrodes est identique dans les deux cas, l'environnement au sein de la deuxième couche est différent, les chaînes P2 de E8 étant isolées tandis que les chaînes transverses de E24 se regroupent pour former des domaines. *A priori*, l'écrantage des charges sur P2 transverse comporte donc une composante supplémentaire, due à la présence de ces chaînes voisines. Nous avons néanmoins établi, suite aux mesures spectroscopiques sur la monocouche, que la contribution du polymère à l'écrantage était négligeable et l'environnement électrostatique des deux types de chaînes peut donc lui aussi être considéré comme équivalent.

Bien que la structure électronique de ces chaînes n'ait pas été modélisée, on peut déduire des résultats théoriques obtenus pour P1 un certain nombre d'informations. Ainsi, dans notre hypothèse de départ, les interactions avec la monocouche sont faibles, tout comme elles le sont entre P1 et le graphite. On peut alors supposer que l'effet de l'adsorption sur les chaînes P2 transverses sera similaire à celui démontré pour P1 : le gap HOMO-LUMO ne diffère de celui de la molécule isolée que par une quantité S , traduisant l'impact de la structuration. Toujours en s'appuyant sur les calculs réalisés pour P1, on aboutit à un gap de quasi-particules $E_g^{qp}(P2t) = 2,33 + S$.

D'autre part, l'équivalence des chaînes P2 transverses et des chaînes non structurées de E8, nous permet d'exploiter les résultats des mesures CITS effectuées sur cet échantillon. On peut, par exemple, conclure immédiatement à des effets d'écrantage réduits pour la deuxième couche : $C_2 < C_1$. La variation du gap de conductance observée entre P1 et P2 nous renseigne sur l'ampleur de ces effets. On a :

$$E_g(P2t) = E_g(P1) + 0,30 \quad (4.8)$$

ce qui traduit en termes de gap $\widetilde{EA} - \widetilde{IP}$ devient

$$(\widetilde{EA} - \widetilde{IP})^{P2t} < (\widetilde{EA} - \widetilde{IP})^{P1} + 0,30 \quad (4.9)$$

le décalage des niveaux sous l'effet de la tension de la tension de polarisation introduisant une dilatation d'un facteur $1/(1-\eta)$. En développant $(\widetilde{EA} - \widetilde{IP})^{P2t}$ et $(\widetilde{EA} - \widetilde{IP})^{P1}$, on obtient :

$$2,33 + S - C_2 < 2,33 - C_1 + 0,30 \quad (4.10)$$

$$\Leftrightarrow C_2 > C_1 + S - 0,30 \quad (4.11)$$

Puisque $C_2 < C_1$ on en déduit $S < 0,30$. La différence entre C_2 et C_1 sera alors au plus égale à 0,30 eV (s'il n'y a pas d'effets de structuration), et on peut écrire $1,1 \text{ eV} < C_2 < 1,4 \text{ eV}$.

Contrairement aux autres, dans notre hypothèse de départ, les chaînes P2 parallèles entretiennent une interaction de π -stacking avec les chaînes P1 sous-jacentes. Leur structure électronique est donc décrite par la figure 4.12(c), avec un gap HOMO-LUMO de 1,19 eV au lieu de 1,49 eV. Ces chaînes sont parfaitement linéaires et aucun élargissement dû à une mauvaise structuration n'intervient. La variation de 0,30 eV induite par le π -stacking est donc transmise telle quelle au gap de quasi-particule : $E_g^{qp} = 2,04 \text{ eV}$ au lieu de 2,33 eV. Enfin,

puisque'il s'agit de chaînes de la deuxième couche, on doit considérer des effets de charges C_2 , ce qui nous mène à $\widetilde{EA} - \widetilde{IP} = 2,04 - C_2$.

Notre hypothèse de départ se fondait sur l'observation d'une légère surélévation des chaînes P2 parallèles par rapport aux chaînes P2 transverses sur les images topographiques, qui nous avait paru être une manifestation de l'influence du π -stacking. L'origine électronique d'un tel contraste est en effet relativement claire : une origine géométrique supposerait une inclinaison des cycles thiophènes, ou de la chaîne dans son entier, qui semble peu probable dans le cas des chaînes parallèles, très structurées. Pour autant, on ne peut immédiatement conclure à l'existence exclusive d'interactions π - π sur ces chaînes. Le tableau 4.3 montre qu'en s'affranchissant de la contribution du π -stacking, un contraste pourrait toujours provenir de la structuration différente du squelette. Bien que la conformation exacte des cycles aromatiques ne soit pas connue, aucun élément ne permet non plus de supposer qu'elle ne perturbe pas les propriétés électroniques de la molécule. Des mesures, visant à déterminer, dans un premier temps, l'existence, puis l'intensité des effets de structuration, sont donc nécessaires avant de pouvoir statuer de manière définitive sur la présence ou non d'un recouvrement des orbitales π avec la monocouche, selon le type de chaîne.

En l'état actuel de nos connaissances, l'hypothèse d'un phénomène limité aux chaînes P2 parallèles, ne peut donc être confirmée. Des mesures spectroscopiques apporteraient certainement des arguments supplémentaires, mais n'ont pu être réalisées à ce jour. À partir du bilan du tableau 4.3, nous allons tenter d'anticiper ces résultats, et de dégager des éléments, qui, s'ils étaient observés, permettraient de vérifier notre hypothèse. Dans un souci de complétude, nous avons envisagé trois cas de figure :

1. les chaînes P2 parallèles sont π -stackées, mais ce n'est pas le cas des chaînes transverses (hypothèse de départ)
2. ni les chaînes P2 parallèles, ni les chaînes P2 transverses ne sont π -stackées sur la monocouche
3. toutes les chaînes de la deuxième couche, qu'elles soient parallèles ou transverses, sont en interaction de π -stacking

Un dernier cas apparaît, dans lequel les chaînes transverses seules sont π -stackées. Nous l'avons cependant jugé hautement improbable et il n'a donc pas été considéré. Nous examinerons, pour chacune de ces situations, la possibilité d'un contraste entre les chaînes P2 parallèles et les deux autres types de chaînes. La différence entre les spectres de P2 transverses et P1 a déjà été étudiée expérimentalement au paragraphe 4.2 et nous servira à estimer l'amplitude de la réduction de l'écrantage et des effets de structuration.

Cas n°1

Ce premier cas correspond à notre hypothèse de départ, et il a donc déjà été partiellement traité. Une limite supérieure a ainsi été donnée un peu plus haut pour les effets de charge extrinsèques et de structuration :

$$S < 0,30 \text{ eV} \quad (4.12)$$

$$C_1 - C_2 < 0,30 \text{ eV} \quad (4.13)$$

Nous avons de plus observé, qu'une différence de contraste était attendue entre chaînes P2 parallèles et transverses, liée à une variation de la structure électronique intrinsèque, puisque l'environnement électrostatique est équivalent pour ces deux macromolécules. Le tableau 4.3 révèle deux contributions susceptibles d'altérer les propriétés électroniques des chaînes P2 transverses par rapport aux chaînes parallèles : le π -stacking et la structuration. Afin de les dissocier, l'impact exact de la structuration doit être déterminé. On peut néanmoins évaluer l'écart entre les gaps $\widetilde{EA} - \widetilde{IP}$:

$$(\widetilde{EA} - \widetilde{IP})^{P2t} - (\widetilde{EA} - \widetilde{IP})^{P2p} = 2,33 + S - C_2 - (2,04 - C_2) \quad (4.14)$$

$$= 0,29 + S \quad (4.15)$$

Pour alléger l'écriture nous prendrons dorénavant la notation $(\widetilde{EA} - \widetilde{IP})^i = \widetilde{E}_g^{qp}(i)$. On a donc

$$0,29 < \Delta \widetilde{E}_g^{qp}(P2t - P2p) < 0,59 \quad (4.16)$$

Si on s'intéresse à présent à une différence de contraste entre P2 parallèle et P1, on obtient :

$$\widetilde{E}_g^{qp}(P1) - \widetilde{E}_g^{qp}(P2p) = 2,33 - C_1 - (2,04 - C_2) \quad (4.17)$$

$$= 0,29 - (C_1 - C_2) \quad (4.18)$$

Comme $C_1 - C_2 < 0,30$, on a $0 < \Delta \widetilde{E}_g^{qp}(P1 - P2p) < 0,29$, et on doit donc observer une fermeture du gap de conductance sur P2 parallèle, correspondant à un écart $\Delta \widetilde{E}_g^{qp}(P1 - P2p)$, qui devrait paraître légèrement dilaté sur les spectres de conductance, en raison du décalage des niveaux sous l'effet de la tension appliquée.

Cas n°2

Dans le cas d'une absence totale d'interactions de π -stacking, le contraste observé sur les images topographiques entre les chaînes transverses et parallèles de la deuxième couche, doit être attribué aux effets de structuration. D'après le tableau 4.3, on a en effet :

$$\widetilde{E}_g^{qp}(P2t) - \widetilde{E}_g^{qp}(P2p) = 2,33 + S - C_2 - (2,33 - C_2) \quad (4.19)$$

$$= S \quad (4.20)$$

La configuration électronique des chaînes P2 transverses étant identique à celle du cas précédent, S et $C_1 - C_2$ restent inférieurs à 0,30 eV, ce qui nous permet de conclure :

$$0 < \Delta \widetilde{E}_g^{qp}(P2t - P2p) < 0,30 \text{ eV}$$

La comparaison des gaps $\widetilde{EA} - \widetilde{IP}$ pour P1 et P2 parallèle aboutit donc à :

$$\widetilde{E}_g^{qp}(P1) - \widetilde{E}_g^{qp}(P2p) = 2,33 - C_1 - (2,33 - C_2) \quad (4.21)$$

$$= -(C_1 - C_2) < 0 \quad (4.22)$$

On a alors un accroissement du gap de conductance de P2 parallèle par rapport à P1, traduisant un écart $\Delta \widetilde{E}_g^{qp}(P1 - P2p)$ négatif et supérieur à -0,30 eV.

Cas n°3

Ici encore, les chaînes P2 parallèles et transverses ont une interaction similaire avec la monocouche (le π -stacking est présent dans les deux cas), et la différence de structure électronique entre elles est entièrement due au caractère désorganisé des dernières. En revanche l'estimation qui avait été faite de la grandeur S , pour des chaînes P2 transverses non π -stackées n'est plus valable. On calcule à présent :

$$2,04 + S - C_2 < 2,33 - C_1 + 0,30 \quad (4.23)$$

$$\Leftrightarrow C_2 > C_1 + S - 0,59 \quad (4.24)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} S < 0,59 \text{ eV} \\ C_1 - C_2 < 0,59 \text{ eV} \end{cases} \quad (4.25)$$

Comme pour le cas n° 1 $\widetilde{\Delta E_g^{qp}}(P1 - P2p) = 0,29 - (C_1 - C_2)$. Cependant l'encadrement varie :

$$-0,30 \text{ eV} < \widetilde{\Delta E_g^{qp}}(P1 - P2p) < 0,29 \text{ eV} \quad (4.26)$$

L'ensemble de ces résultats est récapitulé dans le tableau 4.4.

	Cas n°1	Cas n°2	Cas n°3
P2p	π -stacking	\times	π -stacking
P2t	\times	\times	π -stacking
S	$< 0,30 \text{ eV}$	$< 0,30 \text{ eV}$	$< 0,59 \text{ eV}$
$C_1 - C_2$	$< 0,30 \text{ eV}$	$< 0,30 \text{ eV}$	$< 0,59 \text{ eV}$
$\widetilde{\Delta E_g^{qp}}(P2t - P2p)$ (eV)	$0,29 < X < 0,59$	$0 < X < 0,30$	$0 < X < 0,59$
$\widetilde{\Delta E_g^{qp}}(P1 - P2p)$ (eV)	$0 < X < 0,29$	$-0,30 < X < 0$	$-0,30 < X < 0,29$

TAB. 4.4 *Contrastes électroniques potentiels entre P2 parallèle et P2 transverse ou P1 selon l'interaction des chaînes de la double couche avec la monocouche. Les conclusions des cas n°1, n°2 et n°3 sont résumées ici.*

On se place à présent d'un point de vue expérimental, en comparant les spectres anticipés ci-dessus pour les différentes chaînes. Un accroissement du gap de conductance de P2 parallèle par rapport à P1, indiquerait que toutes les chaînes de la deuxième couche ont une interaction équivalente avec la monocouche. On ne peut dire a priori quelle est cette interaction, puisque des valeurs $\widetilde{\Delta E_g^{qp}}(P1 - P2p)$ négatives sont possibles dans les cas n° 2 et n° 3. Au contraire, l'observation d'une fermeture du gap de conductance pour P2 parallèle, démontrerait sans conteste que ces chaînes entretiennent une interaction de π -stacking avec les chaînes P1 sous-jacentes. En effet, une valeur $\widetilde{\Delta E_g^{qp}}(P1 - P2p) < 0$ n'apparaît que pour les cas n° 1 et n° 3, où les chaînes parallèles sont π -stackées. La configuration de P2 transverse reste cependant incertaine et seule la connaissance des effets de structuration pourrait permettre d'être discriminant.

On voit donc, que même avec des mesures spectroscopiques, il resterait difficile de confirmer l'hypothèse, fondée sur l'étude des images topographiques, selon laquelle les interactions de π -stacking n'apparaissent que pour P2 parallèle. Si l'existence d'un recouvrement entre les orbitales π de ces chaînes et celles de P1 pourrait être mise en évidence assez aisément, la détermination des effets de structuration est un élément clé, pour montrer qu'elle est exclusivement limitée à ces chaînes. Un moyen d'évaluer S , serait de réaliser des mesures CITS, sur un ensemble de chaînes P2 dont la conformation, parfaitement résolue, varie. Étant donné, les problèmes de dérive thermique généralement rencontrés lors de ces mesures, cela nécessiterait cependant un environnement cryogénique, difficilement conciliable avec l'opération à bas courant. Une autre alternative, serait d'estimer, par des simulations, un ordre de grandeur pour ces effets, qui s'il était faible permettrait de les négliger. Au vu de nos mesures, cela nous semble probable. La hauteur d'empilement de P2 non structuré de E8 ou P2 transverse très proche de celle de chaînes planes, laisse supposer une inclinaison légère des cycles thiophènes, dont l'impact sur la structure électronique intrinsèque pourrait être limité.

Conclusion

L'étude spectroscopique de la monocouche, décrite dans la première partie de ce chapitre, nous a permis d'investiguer l'influence sur la structure électronique du polymère, de caractéristiques intra-chaînes, telles le nombre d'unités de répétition, ou le changement de conformation des cycles thiophènes dans le repliement. L'observation des images CITS a révélé un niveau de signal très homogène sur l'ensemble du film, qui, dans la limite de résolution à 300 K, n'est altéré par aucun des deux détails structurels cités. L'absence de variation en fonction du nombre d'unités de répétition n'est guère suprenant, puisque 80% des chaînes sont suffisamment longues pour ne pas entraver la délocalisation des électrons. Nous avons supposé, pour les 20% restants, une modification de la structure électronique suffisamment faible pour être masquée par l'incertitude thermique. Le cas des repliements de chaînes, *a priori* plus intrigant, semble être corroboré par le comportement d'oligothiophènes cycliques, de rayon de courbure similaire. Nous pensons que la constance des propriétés électroniques le long de ces configurations est due au mode de repliement des ces polymères, qui, par un changement de conformation des cycles thiophènes, maintiennent la déformation des liaisons C-C à son minimum. Bien que les capacités de transport, ne puissent être extrapolées à partir des seules mesures spectroscopiques, l'homogénéité du courant sur l'ensemble de la monocouche porte à croire que les repliements ne sont pas un obstacle majeur à la circulation des électrons. Nos mesures apportent donc un soutien supplémentaire, à l'hypothèse selon laquelle ils sont préférables à des joints de grains plus marqués.

Nous avons rapporté dans une seconde partie, les résultats de mesures spectroscopiques sur les chaînes P2 non structurées de E8. La question de l'interaction entre les chaînes de la première et de la deuxième couche a ainsi été abordée, notamment dans la perspective de mettre en évidence un phénomène de π -stacking. L'élargissement du gap de conductance, ne nous a pas permis de statuer sur ce point, mais le recouvrement des orbitales π pourrait y être masqué. Cette évolution, inverse de celle attendue, a été attribuée à un écrantage des charges moins efficace, affectant donc moins le gap de quasi-particule, et potentiellement à la mauvaise structuration des chaînes, qui tendrait elle à augmenter le gap HOMO-LUMO.

Cette seconde assumption doit cependant être considérée avec prudence car la conformation exacte des cycles thiophènes au sein de P2 n'est pas connue.

Les premiers essais de mesures CITS sur E24 n'ayant pas abouti, la question de l'origine de la surbrillance, et celle de l'existence d'un phénomène de π -stacking limité aux chaînes P2 parallèles de cet échantillon, ont été adressées de manière indirecte. La comparaison des images STM à la topographie enregistrée en FM-AFM, nous a ainsi permis de montrer, que la surbrillance était probablement causée par l'empilement d'une chaîne supplémentaire P3 sur P2. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un effet électronique, nous considérons qu'elle traduit des interactions de π -stacking entre P2 parallèle et P1, la sélectivité du phénomène portant, par ailleurs, à croire que de telles interactions sont absentes dans le cas de P2 transverse. Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse prospective des propriétés électroniques de ces chaînes a été menée, exploitant les différents résultats mis en avant par le CITS, et les calculs de bandes récemment effectués, pour deux chaînes de polymère π -stackées. Nous en avons conclu, que les données topographiques dont nous disposons actuellement, ne sont pas suffisantes pour valider notre hypothèse. Des mesures spectroscopiques devraient apporter des indications supplémentaires, mais il resterait, même alors, difficile de statuer, à la fois pour P2 transverse et parallèle. Quelle que soit la configuration envisagée pour ces chaînes, les effets de structuration qui les différencient, laissent en effet planer l'incertitude, et leur détermination, expérimentale ou théorique, est nécessaire.

Il n'existe donc, à ce jour, aucune preuve formelle de l'existence d'interactions de π -stacking dans P2 parallèle, qui seraient absentes des chaînes transverses. La portée des indices topographiques, que représentent la structuration et l'orientation des chaînes, ou encore la surbrillance, ne doit pas pour autant être diminuée. Cette hypothèse est en effet hautement probable et sera donc retenue comme l'une des conclusions de ce chapitre.

Bibliographie

- [1] Yokoyama, T., Yokoyama, S., Kamikado, T., Okuno, Y., and Mashiko, S. Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape . *Nature* **413**, 619–621 (2001).
- [2] Qiu, X. H., Nazin, G. V., and Ho, W. Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule . *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196806 (2004).
- [3] Iancu, V., Deshpande, A., and Hla, S. W. Manipulating Kondo Temperature via Single Molecule Switching . *Nano Lett.* **6**, 820–823 (2006).
- [4] Yanagi, H., Ikuta, K., Mukai, H., and Shibutani, T. STM-Induces Flip-Flop Switching of Adsorbed Subphthalocyanine Molecular Arrays . *Nano. Lett.* **2**, 951–955 (2002).
- [5] Grobis, M., Wachowiak, A., Yamachika, R., and Crommie, M. F. Controlling the Electronic Interaction between a Molecular Wire and Its Atomic Scale Contacting Pad . *Nano Lett.* **5**, 859–863 (2005).
- [6] Gesquière, A., DeFeyter, S., DeSchryver, F. C., Schoonbeck, F., van Esch, J., Kellogg, R. M., and Feringa, B. L. Supramolecular π -Stacked Assemblies of Bis(urea)-Substituted Thiophene Derivatives and Their Electronic Properties Probed with Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy . *Nano Lett.* **1**, 201–206 (2001).

- [7] Mena-Osteritz, E. Superstructures of Self-Organizing Thiophenes . *Adv. mater* **14**, 609–616 (2002).
- [8] Gesquière, A., Jonkheijm, P., Hoeben, F. J. M., Schenning, A. P. H. J., DeFeyter, S., DeSchryver, F. C., and Meijer, E. W. 2D-Structures of Quadruple Hydrogen Bonded Oligo(p-phenylenevinylene)s on Graphite : Self-Assembly Behavior and Expression of Chirality . *Nano Lett.* **4**, 1175–1179 (2004).
- [9] Joachim, C., Gimzewski, J. K., and Aviram, A. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices . *Nature* **408**, 541–548 (2000).
- [10] Lu, X., Grobis, M., Khoo, K. H., Louie, S. G., and Crommie, M. F. Charge transfer and screening in individual C₆₀ molecules on metal substrates : A scanning tunneling spectroscopy and theoretical study . *Phys. Rev. B* **70**, 115418 (2004).
- [11] Grill, L., Rieder, K. H., Moresco, F., Stoković, S., Gourdon, A., and Joachim, C. Controlling the Electronic Interaction between a Molecular Wire and Its Atomic Scale Contacting Pad . *Appl. Phys. Lett.* **90**, 204102 (2005).
- [12] Pradhan, N. A., Liu, N., Silien, C., and Ho, W. Tuning the Bipolar Conductance of an Alkali-Doped C₆₀ Layer Sandwiched between Two Tunneling Barriers . *Nano Lett.* **5**, 55–59 (2005).
- [13] Mena-Osteritz, E. and Bauerle, P. Complexation of C₆₀ on a Cyclothiophene Monolayer Template . *Adv. Mater.* **18**, 447–451 (2006).
- [14] Kim, P., Odom, T. W., Huang, J. L., and Lieber, C. M. Electronic Density of States of Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotubes : Van Hove Singularities and End States . *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1225–1228 (1999).
- [15] Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J. C., Blase, X., Foley, B., Kamalakaran, R., Grobert, N., Terrones, H., Tekleab, D., Ajayan, P. M., Blau, W., Rühle, M., and Carroll, D. L. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes . *Nano Lett.* **1**, 457–460 (2001).
- [16] Odom, T. W., Huang, J. L., and Lieber, C. M. STM studies of single-walled carbon nanotubes . *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, R145–R167 (2002).
- [17] Akai-Kasaya, M., Shimizu, K., Watanabe, Y., Saito, A., Aono, M., and Kuwahara, Y. Electronic Structure of a Polydiacetylene Nanowire fabricated on Highly Ordered Pyrolytic Graphite . *Phys. Rev. Lett.* **91**, 255501 (2003).
- [18] Akai-Kasaya, M., Yamamoto, Y., Saito, A., Aono, M., and Kuwahara, Y. Polaron Injection into One-Dimensional Polydiacetylene Nanowire . *Jpn. J. Appl. Phys.* **91**, 255501 (2006).
- [19] Sakaguchi, H., Matsumura, H., and Gong, H. Electrochemical epitaxial polymerization of single-molecular wires . *Nature Mater.* **3**, 551–557 (2004).
- [20] Sakaguchi, H., Matsumura, H., Gong, H., and Abouelwafa, A. Direct Visualization of the Formation of Single-Molecule Conjugated Copolymers . *Science* **310**, 1002–1006 (2005).
- [21] Terada, Y., Choi, B., Heike, S., Fujimori, M., and Hashizume, T. Placing Conducting Polymers onto a H-Terminated Si(100) Surface via a Pulse Valve . *Nano. Lett.* **3**, 527–531 (2003).
- [22] Terada, Y., Choi, B. K., Heike, S., Fujimori, M., and Hashizume, T. Pulse Injection of Conducting Polymers onto H-terminated Si(100) Surfaces . *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **2**, 28–31 (2004).

- [23] Terada, Y., Shigekawa, H., Suwa, Y., Heike, S., Fujimori, M., and Hashizume, T. Electronic Structures of Individual Poly(3-hexylthiophene) Nanowires on Hydrogen-Terminated Si(100) Surfaces . *Jpn. J. Appl. Phys* **45**, 1956–1961 (2006).
- [24] Scifo, L., Dubois, M., Brun, M., Rannou, P., Latil, S., Rubio, A., and Grévin, B. Probing the Electronic Properties of Self-Organized Poly(3-dodecylthiophene) Monolayers by Two-Dimensional Scanning Tunneling Spectroscopy Imaging at the Single Chain Scale . *Nano. Lett.* **6**, 1711–1718 (2006).
- [25] Aviram, A. and Ratner, M. A. Molecular Rectifiers . *Chem. Phys. Lett.* **45**, 2049–2052 (1974).
- [26] Delerue, C. and Lannoo, M. *Nanostructures : Theory and Modeling*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2004).
- [27] Dubois, M., Delerue, C., and Allan, G. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of conjugated oligomers weakly bonded to Si(100) surfaces : A theoretical study . *Phys. Rev. B* **71**, 165435 (2005).
- [28] Dubois, M., Latil, S., Scifo, L., Grévin, B., and Rubio, A. Scanning tunneling spectroscopy simulations of poly(3-dodecylthiophene) chains adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite . *J. Chem. Phys.* **125**, 034708 (2006).
- [29] Perdigão, L., Deresmes, D., Grandidier, B., Dubois, M., Delerue, C., Allan, G., and Stiévenard, D. Semiconducting Surface Reconstructions of *p*-Type Si(100) Substrates at 5 K . *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216101 (2004).
- [30] Niquet, Y. M., Delerue, C., Allan, G., and Lannoo, M. Interpretation and theory of tunneling experiments on single nanostructures . *Phys. Rev. B* **65**, 165334 (2002).
- [31] van Faassen, M., de Boeij, P. L., van Leeuwen, R., Berger, J. A., and Snijders, J. G. Ultranonlocality in Time-Dependent Current-Density-Functional Theory : Application to Conjugated Polymers . *Phys. Rev. Lett.* **88**, 186401 (2002).
- [32] Bednarz, M., Reineker, P., Mena-Osteritz, E., and Bäuerle, P. Optical absorption spectra of linear and cyclic thiophenes—selection rules manifestation . *J. Lumin.* **110**, 225–231 (2004).
- [33] Krzeminski, C., Delerue, C., and Allan, G. Tight Binding Description of the Electronic Response of a Molecular Device to an Applied Voltage . *J. Phys. Chem B* **105**, 6321–6323 (2001).
- [34] Krzeminski, C., Delerue, C., Allan, G., Vuillaume, D., and Metzger, R. M. Theory of electrical rectification in a molecular monolayer . *Phys. Rev. B* **64**, 085405 (2001).
- [35] Schilinsky, P., Asawapirom, U., Scherf, U., Biele, M., and Brabec, C. J. Influence of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells . *Chem. Mater.* **17**, 2175–2180 (2005).
- [36] Tsiper, E. V., Soos, Z. G., Gao, W., and Kahn, A. Electronic polarization at surfaces and thin films of organic molecular crystals : PTCDA . *Chem. Phys. Lett.* **360**, 47–52 (2002).
- [37] Grimsdale, A. C., Leclère, P., Lazzaroni, R., Mackenzie, J. D., Murphy, C., Setayesh, S., Silva, C., Friend, R. H., and Müllen, K. Correlation Between Molecular Structure, Microscopic Morphology and Optical Properties of Poly(tetraalkylindenofluorene)s . *Adv. Funct. Mater.* **12**, 729–733 (2002).

-
- [38] Brédas, J. L., Street, G. B., Thémans, B., and André, J. M. Organic polymers based on aromatic rings (polyparaphenylene, polypyrrole, polythiophene) : Evolution of the electronic properties as a function of the torsion angle between adjacent rings . *J. Chem. Phys.* **83**, 1323–1329 (1985).
- [39] Miao, M. S., Camp, P. E. V., Doren, V. E. V., Ladik, J. J., and Mintmire, J. W. First-principle calculation of the conformation and electronic structure of polyparaphenylene . *J. Chem. Phys.* **109**, 9623–9631 (1998).
- [40] Repp, J., Meyer, G., Stojković, S. M., Gourdon, A., and Joachim, C. Molecules on Insulating Films : Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals . *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005).
- [41] Ichii, T., Fukuma, T., Kobayashi, K., Yamada, H., and Matsushige, K. Phase-separated alkanethiol self-assembled monolayers investigated by non-contact AFM . *Appl. Surf. Sci.* **210**, 99–104 (2003).
- [42] Sadewasser, S. and Lux-Steiner, M. C. Correct Height Measurement in Noncontact Atomic Force Microscopy . *Phys. Rev. Lett.* **91**, 266101 (2003).

Conclusions

Dans ce mémoire, nous avons rapporté la teneur de nos investigations sur la relation entre la structuration des matériaux π -conjugués et leur propriétés électroniques. Cela nous a amenés, dans un premier temps, à nous intéresser au phénomène d'auto-assemblage, qui est considéré, à ce jour, comme l'une des voies les plus prometteuses pour contrôler l'organisation des matériaux organiques.

L'étude des monocouches de B4OTF et B5OTF au chapitre 2, nous a permis de nous familiariser avec ce phénomène et d'en faire ressortir, avec l'appui des modélisations, les principes directeurs. Ceux-ci peuvent être résumés comme suit : la formation d'un assemblage moléculaire est le résultat d'une délicate compétition entre les interactions molécule-molécule et les interactions molécule-substrat. La fragilité de cet équilibre a pu être mise en avant dans le cas de B4OTF et B5OTF, à travers l'influence du point d'ancrage des chaînes octyles sur la structuration. La modification des interactions molécule-molécule en fonction de la position des groupement latéraux conduit, en effet, à l'apparition de deux cristaux 2D différents. Ces études ont été réalisées dans un but fondamental, le mode d'organisation des molécules B4OTF et B5OTF étant utilisé par la suite comme modèle pour analyser celui du P3DDT. Elles présentent néanmoins un intérêt pratique. La différence de structure entre les monocouches de B4OTF et B5OTF montre effectivement que le positionnement des groupements alkyles, peut constituer un moyen de contrôler l'organisation de ces matériaux. Cela est d'autant plus intéressant que de tels substituants sont très souvent présents dans les molécules organiques, car ils permettent de les solubiliser. À l'échelle du laboratoire, ces travaux nous ont procuré des systèmes de référence, caractérisés à la fois de manière théorique et expérimentale. Ils pourront donc servir d'échantillons tests pour prendre en main de nouvelles techniques de mesures. Cela est aujourd'hui d'actualité avec le développement d'une activité FM-AFM, dont les premiers résultats ont été rapportés dans cette thèse.

Les propriétés d'organisation remarquables des polythiophènes ont pu à nouveau être démontrées à l'occasion de la caractérisation structurale du P3DDT menée au chapitre 3. Au-delà de l'analyse classique de l'auto-organisation de ce polymère sur le graphite, nous avons montré que sa cristallinité pouvait être accrue de manière considérable par le recuit. Plusieurs observations ont été faites quant aux mécanismes de structuration :

- d'une part, la force motrice de cette réorganisation est la maximisation de l'interdigitation des chaînes alkyles ;
- d'autre part, le degré de structuration du film dépend de la concentration en matériau sur la surface. Une faible densité de polymère facilitera la structuration, puisque les chaînes disposeront de plus d'espace pour se mouvoir. À l'inverse le déplacement sera entravé par la présence des autres chaînes, dans le cas d'un échantillon fortement concentré ;

- enfin il ne semble pas y avoir de limite à l’augmentation de la cristallinité. Des mesures ultérieures aux travaux relatés dans ce mémoire ont en effet révélé que, pour des temps de recuit plus importants, les domaines continuaient à croître, jusqu’à ce qu’ils atteignent la taille des grains monocristallins du graphite. On peut alors imaginer qu’avec un substrat monocristallin et une durée de recuit suffisamment longue, toutes les chaînes de l’échantillon se déplient et s’assemblent en un unique monodomaine. La structure ainsi obtenue ne différerait du cristal parfait que par la polydispersité du matériau.

La mise en œuvre du même procédé sur des échantillons dont le taux de couverture est supérieur à la monocouche, mène à la formation d’une deuxième couche auto-organisée. En elle-même, l’obtention de tels objets est notable. En effet, s’il existe quelques rares exemples de multicouches auto-organisées de «petites» molécules dans la littérature [1, 2], aucun système de ce genre à base de polymères π -conjugués n’a, à notre connaissance, été publié. Qui plus est, ce résultat ouvre des perspectives très attrayantes du point de vue de la croissance 3D. Nous plaçons notamment beaucoup d’espoirs en la qualité finale d’une structure 3D ayant pour base une monocouche ultra-organisée, du type de celles que nous avons présentées dans ce mémoire. Les recherches dans ce sens en sont, bien entendu, à leurs débuts, mais la première étape nous semble encourageante. L’augmentation du taux de couverture devrait permettre de stabiliser les chaînes sur la surface⁽⁷⁾ et probablement de mieux les organiser. Enfin, le basculement du mode de croissance vers un empilement des chaînes dans la direction normale à la surface par interactions π , que laisse supposer la présence de chaînes P3, pourrait être confirmé.

Il est généralement fait reproche à de telles études de ne pas être transférables vers des solutions technologiques. En effet, le substrat utilisé est métallique, et ne convient donc pas aux applications électroniques. Il entretient de plus une relation particulière avec nos macromolécules, qui s’y épitaxient, ce à quoi la structuration exceptionnelle des polythiophènes sur cette surface est attribuée. À notre sens, il convient d’atténuer ces propos dans le cas de nos travaux. Si on ne peut négliger l’influence du substrat sur l’auto-organisation, il est apparu, comme nous l’avons dit plus haut, que l’accroissement des domaines cristallins était, lui, dirigé par l’interdigitation des chaînes alkyles. Or la configuration interdigitée n’est pas spécifique au cas du P3DDT déposé sur HOPG, mais au contraire, se retrouve aussi dans les films massifs, bien que dans une moindre mesure. Déterminer le rôle exact du graphite dans la structuration serait l’une des voies pour poursuivre ces études. Il faudrait alors étendre les expériences à d’autres surfaces, dont les surfaces isolantes, en perspective d’applications. À ce titre, les premières mesures en FM-AFM réalisées au cours de cette thèse, se présentent comme un excellent point de départ : elles ont déjà servi à caractériser nos matériaux, dont des chaînes uniques ont pu être imagées sous la forme de P3.

L’enjeu des recherches visant à accroître la structuration des matériaux π -conjugués est très souvent une amélioration de leur capacités de transport. On trouve ainsi de nombreuses études tentant de relier le degré de cristallinité des films de polymère à leurs performances électroniques [3–5]. Notre approche, durant cette thèse, a été d’aller au plus fondamental de ce problème, en nous intéressant à l’influence de la configuration locale d’une chaîne sur ses propriétés électroniques. L’impact de trois facteurs a été analysé, deux d’entre eux correspondant à des interactions intra-chaînes et le dernier à une interaction inter-chaînes :

⁽⁷⁾notamment les chaînes P2 transverses qui restent encore mobiles.

- le nombre d’unités de répétition
- le repliement
- le recouvrement des orbitales π avec une autre chaîne

L’homogénéité du signal enregistré sur la monocouche nous a permis de conclure que ni les repliements de chaînes, ni la polydispersité des échantillons n’affectent de manière visible les propriétés électroniques intrinsèques du polymère. Cela laisse de plus supposer que ces éléments ne sont pas non plus un obstacle majeur au transport des charges.

L’influence du π -stacking, qui dans le contexte actuel ne peut être remise en question, s’est avérée plus difficile à mettre en évidence. Les spectres obtenus sur des chaînes peu structurées de la deuxième couche ne permettent en effet pas de l’établir clairement. D’autre part, une analyse phénoménologique des propriétés électroniques des chaînes P1, P2 parallèles et P2 transverses, montre que des mesures plus abouties ne suffiront pas nécessairement à résoudre ce problème. Des effets de structuration intra-chaîne, dont l’impact sur les propriétés électroniques restent inconnus, perturbent en effet la réponse spectrale, pouvant ainsi masquer le π -stacking. Il est donc préférable d’étudier les phénomènes de transport sur des systèmes organisés, ce qui réaffirme l’importance des investigations structurelles menées dans la première partie de cette thèse. Cette démarche est actuellement suivie au laboratoire, pour de «petites» molécules, dont les propriétés conductrices sont sondées par EFM, à l’aide de dispositifs à base de monocristaux, permettant de s’affranchir de l’influence des joints de grains [6]. Jusqu’à présent ces travaux ont été réalisés à l’air, en mode contact intermittent, mais ils devraient évoluer prochainement vers les techniques FM-AFM grâce aux mesures que nous avons initiées.

Bibliographie

- [1] Tsiper, E. V., Soos, Z. G., Gao, W., and Kahn, A. Electronic polarization at surfaces and thin films of organic molecular crystals : PTCDA . *Chem. Phys. Lett.* **360**, 47–52 (2002).
- [2] Nishiyama, F., Yokoyama, T., Kamikado, T., Yokoyama, S., and Mashiko, S. Layer-by-layer growth of porphyrin supramolecular thin films . *Appl. Phys. Lett.* **88**, 253113 (2006).
- [3] DeLongchamp, D. M., Vogel, B. M., Jung, Y., Gurau, M. C., Richter, C. A., Kirillov, O. A., Obrzut, J., Fischer, D. A., Sambasivan, S., Richter, L. J., and Lin, E. K. Variations in Semiconducting Polymer Microstructure and Hole Mobility with Spin-Coating Speed . **17**, 5610–5612 (2005).
- [4] Surin, M., Leclère, P., Lazzaroni, R., Yuen, J. D., Wang, G., Moses, D., Heeger, A. J., Cho, S., and Lee, K. Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors . *J. Appl. Phys.* **100**, 033712 (2006).
- [5] Athanasopoulos, S., Kirkpatrick, J., Martínez, D., Frost, J. M., Foden, C. M., Walker, A. B., and Nelson, J. Predictive Study of Charge Transport in Disordered Semiconducting Polymers . **7**, 1785–1788 (2007).
- [6] Luo, Y., Gustavo, F., Henry, J. Y., Mathevet, F., Lefloch, F., Sanquer, M., Rannou, P., and Grévin, B. Probing local electronic transport at the organic single-crystal/dielectric interface . **19**, 2267–2273 (2007).

Table des figures

1.1	Photo du bâti ultra-vide	11
1.2	Interactions électroniques dans les matériaux π -conjugués	13
1.3	Matériaux étudiés au cours de la thèse	15
1.4	Structure cristalline et image STM de la surface de graphite	17
1.5	Courbe d'étalonnage des fours	19
1.6	Barrière tunnel unidimensionnelle	20
1.7	Modes topographiques du STM	22
1.8	Principe du CITS	25
1.9	Interaction pointe-échantillon en AFM et en STM	27
1.10	Réponse d'une sonde oscillante à l'interaction avec la surface	29
1.11	Photo de la plate-forme VT-AFM	30
1.12	Calibration du tube scanner sur une surface de Si(111)-(7×7)	32
1.13	Apport du mode bas courant pour imager les matériaux π -conjugués	33
1.14	Traitement thermique des pointes sous ultra-vide	34
2.1	Structure moléculaire des composés B4OTF et B5OTF	41
2.2	Maille cristallographique pour B4OTF et B5OTF	43
2.3	Symétries des monocouches de B4OTF et B5OTF	44
2.4	Mise évidence de la maille élémentaire du réseau de B4OTF	45
2.5	Modélisation de l'auto-assemblage de B4OTF sur HOPG	47
2.6	Chiralité du cristal de B4OTF sur HOPG	51
2.7	Observation d'une modulation supplémentaire suivant b sur B5OTF	53
2.8	Auto-assemblage des molécules de B5OTF sur le graphite	54
2.9	Structure de la monocouche de B5OTF après recuit à 63° sous UHV	58
3.1	Organisation 3D des poly(3-alkylthiophène)s	65
3.2	Épitaxie d'une monocouche de P3DDT sur HOPG	66
3.3	Caractéristiques et conformations particulières des monocouches de P3DDT	68
3.4	Évolution de la structure de la monocouche de P3DDT lors de recuits	71
3.5	Extension des monodomains de P3DDT lors de recuits	75
3.6	Chaînes isolées de deuxième couche	78
3.7	Mode de croissance du P3DDT	79
3.8	Augmentation du taux de couverture avec la concentration	81
3.9	Structuration d'une deuxième couche de polymère par recuit	82
3.10	Structure de la couche P2	83
4.1	Spectres STS expérimentaux et théoriques	95

4.2	Structure et propriétés électroniques de la molécule adsorbée	97
4.3	Saturation du gap de quasi-particules et effets d'écrantage des charges	99
4.4	Diagrammes énergétiques de la jonction tunnel	100
4.5	Images CITS aux basses énergies de la monocouche de P3DDT	102
4.6	Images CITS topographiques et spectroscopiques d'une monocouche de P3DDT	104
4.7	Contraste spectroscopique sur P2	105
4.8	Régulation du courant tunnel sur la double couche P2	106
4.9	Variation du gap de conductance sur P2	107
4.10	Comparaison des images STM et FM-AFM	110
4.11	Confrontation des profils de hauteurs obtenus sur la surbrillance et les bâtonnets	113
4.12	Structure électronique de deux chaînes π -stackées sur HOPG	115

Liste des tableaux

2.1	Valeurs des angles de la figure 2.3	44
2.2	Énergies du système { molécules+substrat } en fonction du conformère de B4OTF	48
2.3	Paramètres de maille théoriques et expérimentaux du cristal 2D de B4OTF . .	49
2.4	Dimensions théoriques et expérimentales des sous-réseaux de soufre pour B4OTF	49
2.5	Énergies du système { molécules+substrat } en fonction du conformère de B5OTF	55
2.6	Paramètres de maille théoriques et expérimentaux du cristal 2D de B5OTF . .	55
2.7	Dimensions théoriques et expérimentales des sous-réseaux de soufre pour B5OTF	56
4.1	Dimensions moyennes des chaînes parallèles en STM et des bâtonnets en AFM	112
4.2	Fréquence d'apparition des chaînes parallèles en STM, de la surbrillance et des bâtonnets en AFM	112
4.3	Évaluation du gap de conductance pour les chaînes P1, P2 transverses et P2 parallèles	116
4.4	Contrastes électroniques entre P2 parallèle et P2 transverse ou P1	120

Annexe A

Détail de la modélisation de l'assemblage de B4OTF et B5OTF (M. Linares)

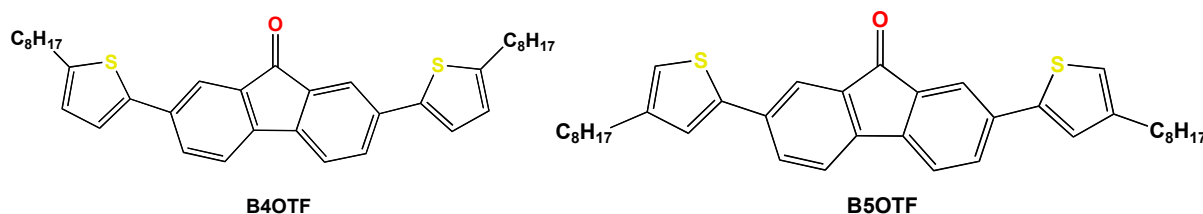
Modeling of bis-thiophene fluorenone self-assembly on the graphite surface

Mathieu LINARES, David BELJONNE, Roberto LAZZARONI

Laboratory for Chemistry of Novel Materials - University of Mons-Hainaut

In many situations the detailed structure of nanoscale materials is not well known. However theoretical modeling has now advanced to a level that makes it possible to predict the structures of complex interfacial layers with molecular dynamic simulations. One particular interest of modeling is to provide a detailed description of molecular packing, which can then be compared to the structural data obtained with STM. In this work, we study the self-assembly of two bis-thiophene fluorenone compounds (Fig. 1) on the graphite surface (HOPG).

Figure 1: B4OTF and B5OTF



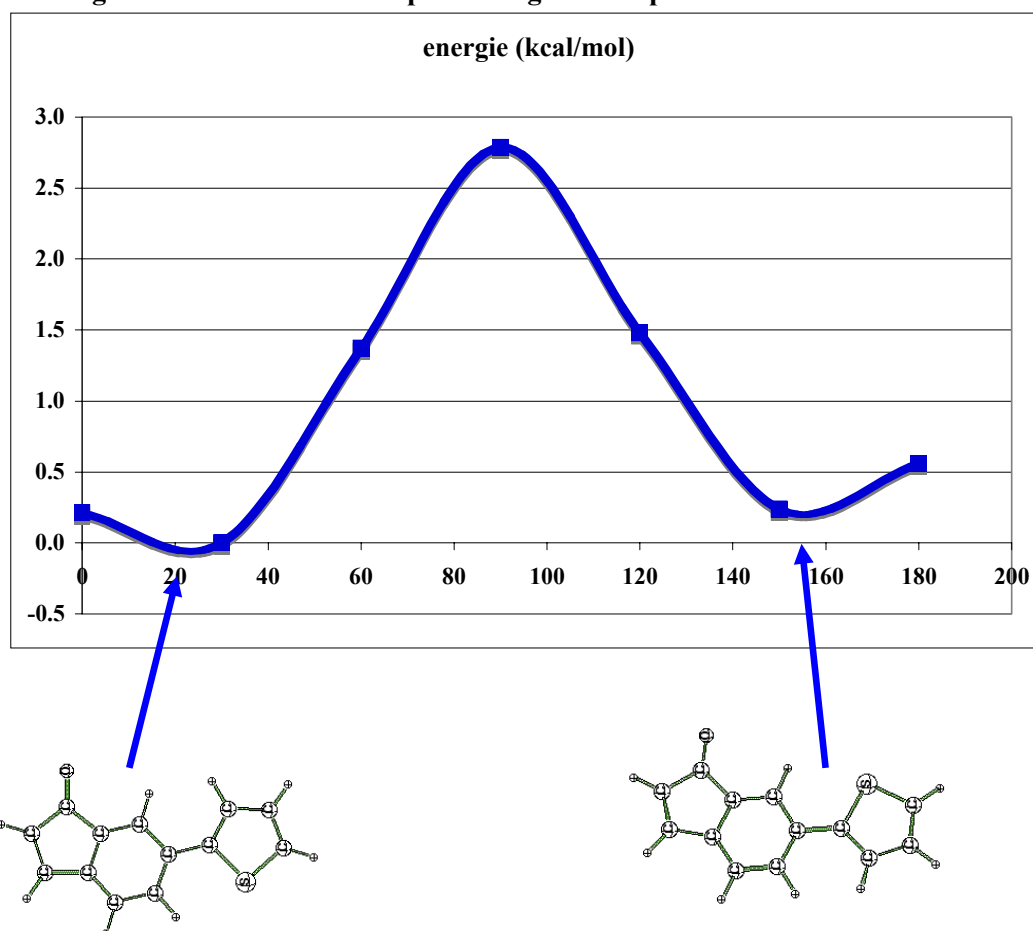
We have first studied the conformation of a single bis-thiophene fluorenone molecule (without alkyl chains) in vacuum with a DFT method. Then we have investigated the self-assembly of those molecules on the graphite surface, which results from an interplay between several dispersive forces: hydrogen – surface and π - π stacking, and packing forces. For the self-assembly, all the computations were done with the free molecular package TINKERⁱ and the MM3 force field which has been recently modifiedⁱⁱ with new parameters to take into account these weak interactions. Moreover we use periodic boundary conditions to perform calculations on an infinite surface.

I – Potential Energy Surface: DFT investigations

We investigate the Potential Energy Surface of the bis-thiophene fluorenone with a DFT hybrid method (B3LYP) and a Pople Gaussian Basis-set (6-31+G(d)). One can see from Figure 2, that the two possible minima on the path of rotation of thiophene with respect to the fluorenone core are very close in energy. Moreover the energy barrier to pass from one minimum to the other through 90° is low (2.8 kcal/mol) and can be easily overcome at room temperature. The two minima correspond to slightly tilted conformation but planar conformations at 0° and 180° are very close in energy, so that the thiophene ring will likely oscillate from one position to the other through 0° or 180°. At the time scale of STM measurements, we will only observe the average structure, i. e. the planar ones. Moreover the

adsorption of the molecules on surface will also favor the planar conformations to promote the π - π stacking interactions.

Figure 2: Rotation of a thiophene ring with respect to the fluorenone core.



Starting from figure 2, one can generate three possible conformations for the bis-thiophene fluorenone:

- ciscis conformation, where the oxygen of the fluorenone and the sulfur of each thiophene ring are pointing in the same direction
- cistrans conformation, where only one sulfur is pointing in the same direction that the oxygen of the fluorenone
- transtrans conformation, where the sulfurs of the two thiophene rings are pointing in the opposite direction of the fluorenone oxygen.

These three conformers are very close in enegy. The difference is lower than 0.3 kcal/mol (B3LYP/6-31+G(d)). Therefore, it is not possible to discard one of these structures at this point. Moreover, it turns out that the adsorption energy of these three compounds are quite similar, see below.

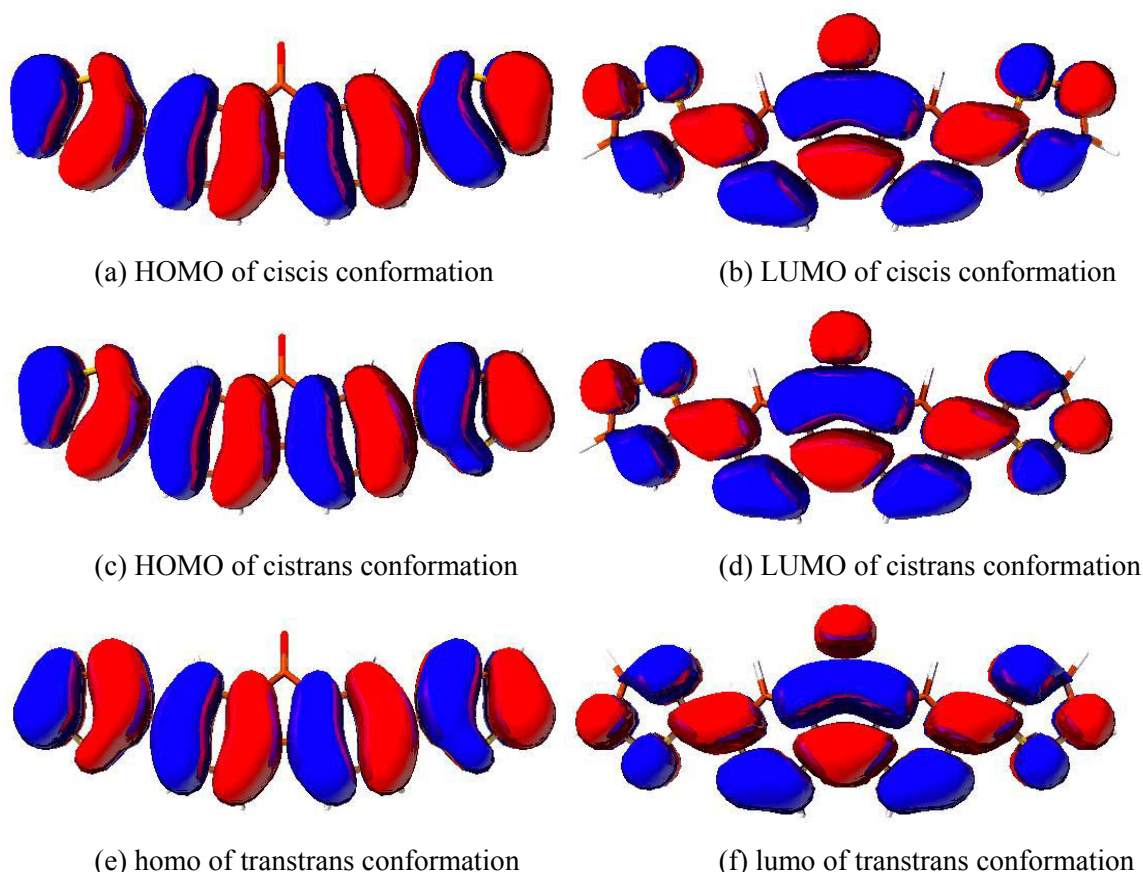
The dipole moment may also play a role in the self-assembly, since the conformation and the adsorption energy on the surface is the same for the three conformers. We determine the dipole moment to be 4.26 D, 3.25 D and 2.21 D for the ciscis, cistrans and transtrans flat conformers

respectively. We can easily explain the evolution of dipole moment in the series ciscis, cistrans and transtrans: Indeed, there are three main components for the dipole moment. The first one is the dipole coming from the C=O bond of fluorenone and the two other come from each thiophene ring. So in the ciscis conformer all three dipole are in the same direction, and in the transtrans conformation, the dipoles of the thiophene rings point in oppositie direction to that of the fluorenone. The dipole of the isolated fluorenone is about 3.62 D and that of thiophene is about 0.62 D. (When calculated at the same level of theory)

II – HOMO/LUMO

We present in Figure 3, the shape of the HOMO and LUMO for the three conformers of the molecule without alkyl chains (the alkyl groups play no role in the frontier orbitals). These two orbitals can play a crucial role in the transfer of the tunneling current, so the shape of these orbitals can help in the interpretation of STM images.

Figure 3: HOMO and LUMO for the ciscis, cistrans and transtrans conformers



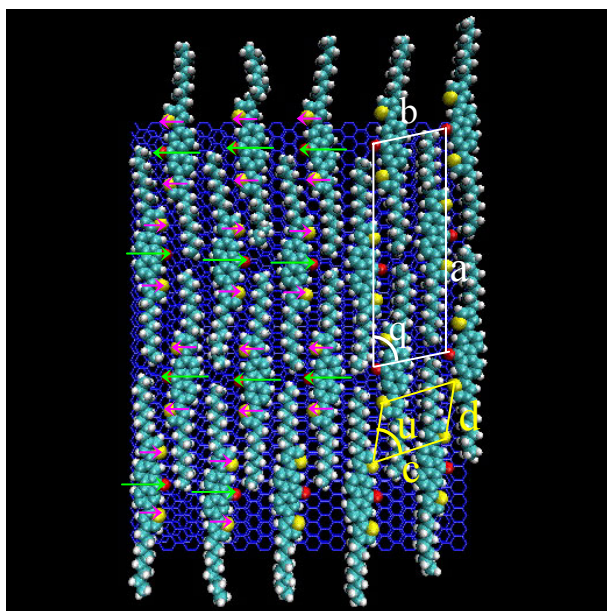
We observe that for the three conformations the HOMO and the LUMO are delocalized on the fluorenone and on the two thiophene rings. There is no significant difference in the shape of those orbitals between the three conformers.

III – Self-Assembly

III – A – B4OTF

We modeled the self-assembly of a set of 20 molecules of B4OTF for the three possible conformations. We build the self-assembly, by alternating the orientation of molecular rows in order to alternate the orientation of the molecular dipoles. For each system, we performed molecular dynamics (MD) simulations in the canonical ensemble (NVT=cte). The time of equilibration is about 400 ps. Then during the next 400 ps, we follow the lattice parameters (distance and angle between each oxygen atom) of the assembly. By optimizing several points along the MD trajectory, we can obtain for each system, information about the total energy of the system and the main components of the energy. Then by removing the graphite, we can obtain the same information about the assembly only and determine the adsorption energy. The two main energetic contributions that rule the self-assembly are the dipole-dipole interaction and the Van der Waals interaction between alkyl chains. It is very useful to draw the dipole moment on each fluorenone and on each thiophene and to represent the lattice formed by the sulfur atom between adjacent rows of molecules to better understand the dipole interaction between rows of molecules.

III – A – 1 – Ciscis conformation



Lattice parameters:

$$a = 3.76 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 1.28 \pm 0.15 \text{ nm}$$

$$q = 91.6 \pm 20.0^\circ$$

Graphite and molecules:

$$E = 241.8 \pm 8.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{VdW} = -785.2 \pm 5.2 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Dipole-dipole} = 8.9 \pm 1.3 \text{ kcal/mol}$$

Molecules only:

$$E = 1544.0 \pm 4.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{VdW} = 517.0 \pm 2.1 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Adsorption Energy} = -1302.2 \pm 4.6 \text{ kcal/mol}$$

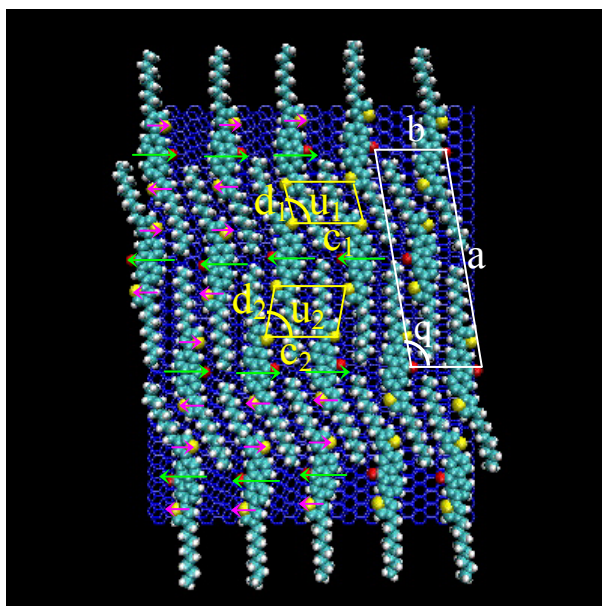
Sulfur lattice parameters:

$$c = 1.25 \pm 0.14 \text{ nm}$$

$$d = 0.63 \pm 0.09 \text{ nm}$$

$$u = 64.2 \pm 20.7^\circ$$

III – A – 2 – Cistrans conformation



Lattice parameters:

$$a = 3.80 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 1.20 \pm 0.04 \text{ nm}$$

$$q = 100.3 \pm 3.8$$

Graphite and molecules:

$$E = 223.9 \pm 6.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{VdW} = -795.0 \pm 4.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Dipole-dipole} = 0.8 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$$

Molecules only:

$$E = 1527.7 \pm 3.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{VdW} = 509.0 \pm 1.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Adsorption Energy} = -1304.0 \pm 4.0 \text{ kcal/mol}$$

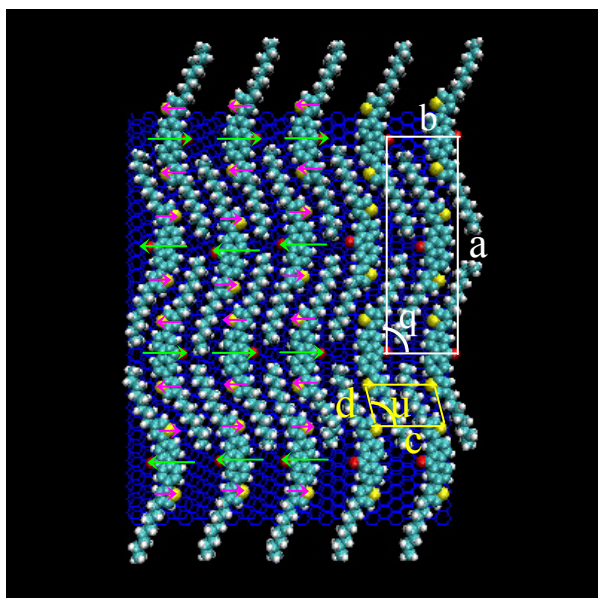
Sulfur lattice parameters:

$$c_1 = 1.20 \pm 0.05 \text{ nm} \quad c_2 = 1.20 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$d_1 = 0.52 \pm 0.07 \text{ nm} \quad d_2 = 0.63 \pm 0.07 \text{ nm}$$

$$u_1 = 77.8 \pm 5.5^\circ \quad u_2 = 64.0 \pm 5.7^\circ$$

III – A – 3 – Transtrans conformation



Lattice parameters:

$$a = 3.75 \pm 0.04 \text{ nm}$$

$$b = 1.20 \pm 0.04 \text{ nm}$$

$$q = 91.3 \pm 3.4^\circ$$

Graphite and molecules:

$$E = 204.7 \pm 5.3 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{VdW} = -803.5 \pm 3.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Dipole-dipole} = -4.5 \pm 0.0 \text{ kcal/mol}$$

Molecules only:

$$E = 1514.8 \pm 3.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{VdW} = 506.7 \pm 1.4 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Adsorption Energy} = -1310.2 \pm 2.5 \text{ kcal/mol}$$

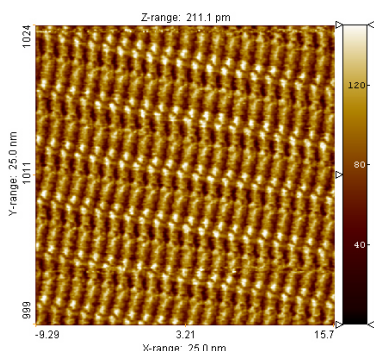
Sulfur lattice parameters:

$$c = 1.20 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$d = 0.53 \pm 0.07 \text{ nm}$$

$$u = 77.5 \pm 5.5^\circ$$

III – A – 4 – Discussion



STM Lattice parameters:

$$a = 3.77 \text{ nm}$$

$$b = 1.22 \text{ nm}$$

$$\alpha = 95.0^\circ$$

Lattice parameters

We obtain for the three systems, lattice parameters in good agreement with the STM measurement. For the ciscis conformation we observe a large standard deviation for the b parameters and for the angle α , due to the fact that molecules are linear and so can slide on the surface with respect to each other. The consequence of this sliding is a non-stable lattice.

Dipole-dipole interactions

We can see on the images of the three assemblies that the interaction of dipoles localized on the thiophene rings is very different for the three systems. Indeed, for the ciscis conformation, the thiophene rings form a lattice of $1.25 \text{ nm} \times 0.63 \text{ nm}$, and the angle between the two directions is about 64° . In the transtrans conformation, the thiophene rings form a lattice of $1.20 \text{ nm} \times 0.53 \text{ nm}$, and the angle between the two directions is about 77° . The better dipole-dipole interaction occurs when the dipoles on adjacent molecular rows are totally in opposition, i. e. when the angle of the “dipole lattice” is close to 90° . Thus we can understand why the dipole-dipole interaction is weaker in the transtrans conformation than in the ciscis conformation (-4.5 vs. $+8.9 \text{ kcal/mol}$)

In the cistrans conformation, we found the two types of lattice, and as a consequence the contribution to the total energy from dipole-dipole interactions is intermediate between those of the ciscis and the transtrans conformations.

Van der Waals interactions

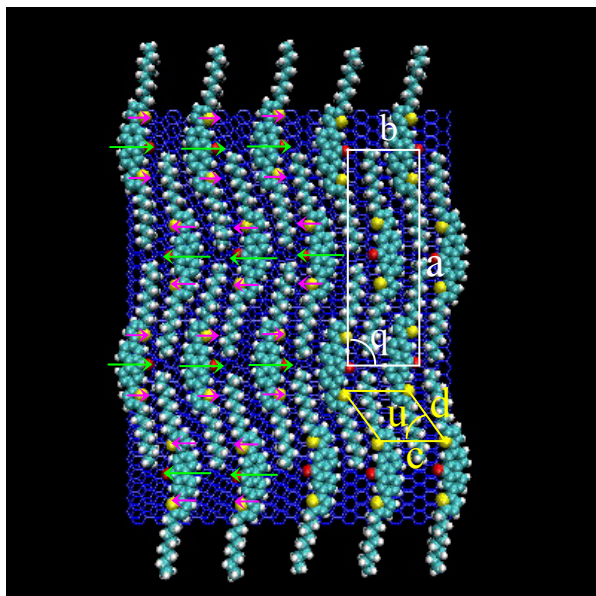
A detailed analysis of the structure of the self assemblies shows that in the transtrans conformation the area of interactions between alkyl chains is larger than in the ciscis conformation. In other words, the alkyl groups of adjacent molecules are placed in a more favorable arrangement in front of each other. This could explain why the Van der Waals interaction is more favorable in the transtrans conformation than in the ciscis conformation. As expected, the Van der Waals interactions in the cistrans assembly are intermediates between the ciscis conformation and the transtrans conformation.

To conclude, for the B4OTF, we propose that the transtrans conformation is the one forming on the graphite surface. Indeed, the energy is lower in this system than in the others by about 1 kcal/mol per molecule because of favorable dipole-dipole and Van der Waals interactions.

III – B – B5OTF

For B5OTF molecules, we applied the same strategy described above for B4OTF molecules.

III – B – 1 – Ciscis conformation



Lattice parameters:

$$a = 3.75 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 1.20 \pm 0.04 \text{ nm}$$

$$q = 88.3 \pm 5.6^\circ$$

Graphite and molecules:

$$E = 246.0 \pm 6.9 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{vdW} = -802.0 \pm 4.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Dipole-dipole} = 15.3 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$$

Molecules only:

$$E = 1560.7 \pm 4.2 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{vdW} = 512.7 \pm 2.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Adsorption Energy} = -1314.8 \pm 2.8 \text{ kcal/mol}$$

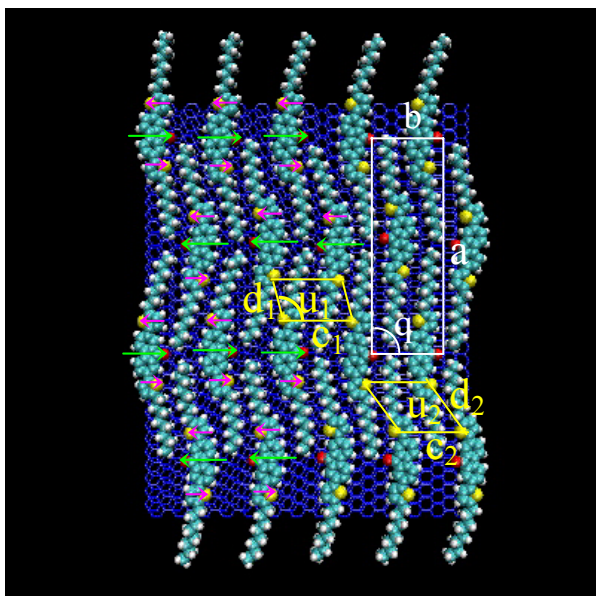
Sulfur lattice parameters:

$$c = 1.20 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$d = 1.05 \pm 0.08 \text{ nm}$$

$$u = 55.2 \pm 6.5^\circ$$

III – B – 2 – Cistrans conformation



Lattice parameters:

$$a = 3.77 \pm 0.04 \text{ nm}$$

$$b = 1.20 \pm 0.04 \text{ nm}$$

$$q = 89.1 \pm 6.1^\circ$$

Graphite and molecules:

$$E = 238.7 \pm 5.9 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{vdW} = -798.8 \pm 3.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Dipole-dipole} = 7.0 \pm 0.2$$

Molecules only:

$$E = 1554.5 \pm 3.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{vdW} = 517.1 \pm 1.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Adsorption Energy} = -1315.9 \pm 2.4 \text{ kcal/mol}$$

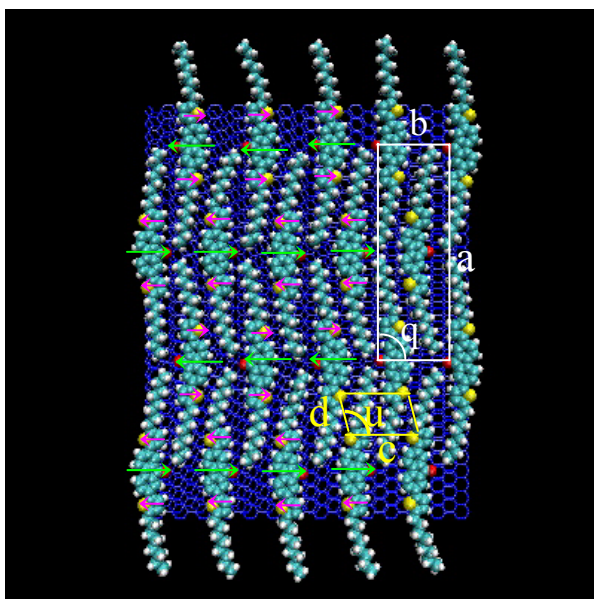
Sulfur lattice parameters:

$$c_1 = 1.20 \pm 0.05 \text{ nm} \quad c_2 = 1.20 \pm 0.04 \text{ nm}$$

$$d_1 = 0.80 \pm 0.12 \text{ nm} \quad d_2 = 0.99 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$u_1 = 72.8 \pm 9.8^\circ \quad u_2 = 56.0 \pm 7.0^\circ$$

III – B – 3 – Transtrans conformation



Lattice parameters:

$$a = 3.76 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 1.20 \pm 0.04 \text{ nm}$$

$$q = 88.0 \pm 7.7^\circ$$

Graphite and molecules:

$$E = 245.8 \pm 6.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{vdW} = -785.5 \pm 4.2 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Dipole-dipole} = 0.9 \pm 0.1 \text{ kcal/mol}$$

Molecules only:

$$E = 1557.7 \pm 3.6 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{vdW} = 526.3 \pm 1.7 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Adsorption Energy} = 1311.8 \pm 2.6 \text{ kcal/mol}$$

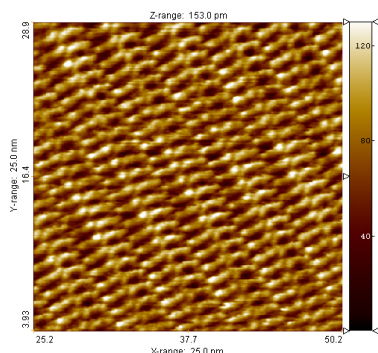
Sulfur lattice parameters:

$$c = 1.20 \pm 0.06 \text{ nm}$$

$$d = 0.80 \pm 0.14 \text{ nm}$$

$$u = 69.7 \pm 5.1^\circ$$

III – B – 4 – Discussion



STM Lattice parameters:

$$a = 3.80 \text{ nm}$$

$$b = 1.21 \text{ nm}$$

$$q = 88.4^\circ$$

Lattice parameters

As for B4OTF, we obtain for the three systems, lattice parameters in good agreement with the STM measurement. But in contrast to B4OTF we do not observe a large standard deviation for the lattice parameters in the ciscis conformation (neither in the other two conformations). Indeed B5OTF molecules are less linear than B4OTF molecules. Therefore in the self-assembly they appear to be “locked” and cannot slide with respect to each other.

Dipole-dipole interactions

As in B4OTF we find that dipole-dipole interactions are more favorable in the transtrans conformation than in the ciscis conformation. Indeed the angle of the lattice formed by the thiophene rings in the ciscis conformation is about 55° , which is close to 45° , the worst case for dipole-dipole interactions. In the transtrans conformation, the angle lattice is about 70° , which is much more favorable (i. e. closer to 90°). As in B4OTF, in the cistrans conformation, we find the two types of lattice, and as a consequence the energetic contribution from dipole-dipole interactions is again intermediate between those of the ciscis and the transtrans conformations.

Van der Waals interactions

Contrary to B4OTF, Van der Waals interactions are more favorable in the ciscis conformation than in the transtrans conformation. Indeed we can clearly see on images above that the interaction area between alkyl chains is larger in the ciscis conformation than in the transtrans conformation. This difference with B4OTF clearly illustrates the importance of the position of the alkyl chains on the thiophene ring on the self-assembly process. The Van der Waals interactions in the cistrans conformation are intermediate between those of the ciscis conformation and the transtrans conformation.

To conclude, for the B5OTF, the two main interactions (dipole-dipole and Van der Waals) do not follow the same trend. Indeed, the dipole-dipole interactions are more and more favorable in the series transtrans, cistrans, ciscis. On the contrary the Van der Waals interactions are more and more favorable in the series ciscis, cistrans, transtrans. Considering the total energy of the system, the cistrans conformation is the most stable and should be the one forming on the graphite surface. However, the two other assemblies (ciscis and transtrans) are very close in energy, and we cannot exclude to find locally on the surface, the three conformations.

ⁱ <http://dasher.wustl.edu/tinker/>

ⁱⁱ Ma B. and al. *J. Comput. Chem.* **2000**, 21, 813

Annexe B

Publication des mesures CITS sur P3DDT(partie expérimentale)

Probing the Electronic Properties of Self-Organized Poly(3-dodecylthiophene) Monolayers by Two-Dimensional Scanning Tunneling Spectroscopy Imaging at the Single Chain Scale

Lorette Scifo,[†] Mathieu Dubois,[†] Mickaël Brun,[‡] Patrice Rannou,[†] Sylvain Latil,[§] Angel Rubio,^{||,⊥} and Benjamin Grévin^{*,†}

UMR5819 (CEA-CNRS-Université Grenoble I), CEA/DRFMC/SPrAM/LEMOH, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France, CEA-Grenoble LETI/DIHS/LMNO, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France, Laboratoire de Physique du Solide, FUNDP, 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium, Institut für Theoretische Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany, and European Theoretical Spectroscopy Facility (ETSF) and Departamento Física de Materiales, Facultad de Químicas, Universidad del País Vasco, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU and Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastian, Spain

Received May 5, 2006; Revised Manuscript Received June 21, 2006

ABSTRACT

Regioregular poly(3-dodecylthiophene) films self-organized on highly oriented pyrolytic graphite have been investigated by scanning tunneling microscopy and two-dimensional scanning tunneling spectroscopy (STS). Simulated spectra in very good agreement with the experimental data have been obtained by a method combining *ab initio* and semiempirical approaches, which allows a careful discussion of the polymer electronic states. From the experimental data, with the support of modeling, it is shown that the STS spectra give a direct access to the polymer semiconducting band gap without noticeable charge-transfer effects from the substrate. Spectroscopic images are achieved at the single chain scale, which allows scrutinizing the electronic consequences of chain folds and π -stacking effects through spectroscopic contrasts. While chain folds do not locally increase the polymer band gap more than a few tens of millielectronvolt, a striking widening of the STS conductance gap is observed in the case of electronic tunneling through two interacting polymer layers. Scenarios based on nonplanar configuration of thiophene cycles within the second layer or variations of the charge screening effects are proposed to explain this phenomenon.

Controlling the self-organization and electronic properties of molecular and macromolecular systems on surfaces is among the most challenging quests of molecular and organic electronics. To date, scanning tunneling microscopy (STM) and its spectroscopic mode (STS), giving access to molecular conformation and electronic states, have been major tools to study various molecular systems such as porphyrins,^{1–3} phthalocyanines,⁴ Lander molecules,⁵ π -conjugated oligomers,^{6–8} C₆₀,^{9–13} or carbon nanotubes.^{14–16}

These past years, π -conjugated macromolecular systems have also emerged as a new class of materials which can

present both self-assembly and novel electronic features. Especially, some self-organized semiconducting polymers constitute model systems for the realization of π -conjugated molecular nanowires^{17–22} and for fundamental STM investigations on surfaces.

For regioregular polythiophenes, which stand as generic models owing to their remarkable semicrystalline properties^{23,24} and resulting high carrier mobilities in organic field effect transistors,^{25,26} there is still a crucial need to determine, at the local scale, the precise relationship between structural organization and electronic properties.

Recent studies on polydiacetylene nanowires,^{19,20} on electrochemically polymerized poly(thiophene)s on I–Au(111),^{21,22} and on isolated poly(3-hexylthiophene) (P3HT) chains randomly dispersed by the pulsed valve technique on H-terminated silicon^{27–29} have shown that the electronic

* Corresponding author. E-mail: benjamin.grevin@cea.fr.

[†] UMR5819 SPrAM.

[‡] CEA-Grenoble LETI.

[§] FUNDP.

^{||} Freie Universität, Berlin.

[⊥] Universidad del País Vasco.

properties of π -conjugated polymer submonolayer films can be locally investigated by STS.^{19,20,22,28,29}

Besides the analysis of the polymer local density of states, the simultaneous acquisition of STM topographic and two-dimensional (2D) spectroscopic images should allow, in principle, investigation of the impact of the polymer local conformation on its electronic properties. However, to our knowledge, two-dimensional spectroscopic images resolved at the single chain scale have only been obtained^{28,29} by Terada et al. for P3HT on H-Si(100). Moreover, on this surface, neither packing features nor self-assembly mechanisms were obtained for P3HT,²⁷ which does not promote STS imaging of local electronic contrast on well-resolved conformational features.

In this Letter, we use poly(3-dodecylthiophene) (P3DDT) 2D polycrystals on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG),^{30,31} as model systems for STM and STS investigations of the local electronic properties of self-organized π -conjugated polymer chains. We go beyond previous STM studies on self-organized poly(3-alkylthiophene)s by performing two-dimensional STS imaging investigations of electronic properties on self-organized chains with perfectly defined conformations (rodlike, folded chains), with the support of theoretical calculations combining *ab initio* with semiempirical approaches.

Following this modeling scheme, a clear assignment of the most prominent STS features to the contributing molecular states is achieved. This allows a careful discussion of the polymer electronic states, and the calculations definitely confirm the relation between the STS conductance gap and the polymer band gap. We also explain why there are no significant charge-transfer effects between P3DDT chains and the HOPG substrate. By a proper positioning of molecular levels within the tunneling junction, and by taking into account electronic correlations, simulated spectra are obtained in very good agreement with the experimental data. The apparent gap reduction displayed by STS spectra, in comparison to measurements in solution, is then shown to arise from extrinsic charge screening effects in the tunneling junction.

Then, by analyzing the local polymer band gap variation throughout 2D STS images, we especially address the question of the impact of chain folding on the local polymer band gap and show that its increase is limited to a few tens of millielectronvolt. Moreover, the presence of isolated chains of a second layer³⁰ opens the possibility to analyze the superimposed contribution of interchain π - π electronic coupling on the STS spectra and images, and a striking widening of the effective conductance gap over the second layer is revealed and discussed in the frame of scenarios based on conformational defects within the second layer and variations of the charge screening effects.

P3DDT films with submonolayer coverage were prepared by drop-casting from CHCl_3 solution (with an optical gap of 2.2 ± 0.1 eV measured in THF solution by UV-vis spectroscopy) as described in ref 31. STM experiments were performed in the low-current mode, at room temperature, under ultrahigh-vacuum conditions (base pressure below 5×10^{-11} mbar), using a VT Omicron system and PtIr tips.

We underline that in this setup, the bias voltage V_g is applied to the tip and the sample is grounded. Spectroscopic data were acquired in the current imaging tunneling spectroscopy mode (CITS) in which topographic images, in the constant current mode, are recorded simultaneously with I - V curves taken on a grid, the feedback loop being disabled during spectroscopic acquisition. Conductance spectra dI/dV were recorded using a lock-in technique. Normalization ($(dI/dV)/(I/V)$ curves) was performed afterward, an adequate small constant being added to (I/V) to prevent excessive noise within the band gap.³² To improve the signal over noise ratio, spectra were averaged over several adjacent pixels on current images, and the related spectroscopic images were filtered (except Figure 3b) by a smooth Gaussian function. Non-treated spectroscopic data display the same features with a slightly higher noise level.

A typical topographic STM image of a submonolayer P3DDT film on HOPG is presented in Figure 1a. It displays a highly organized 2D polycrystalline structure with 3-fold oriented monodomains connected by well-defined regular, 120° or 60° chain folds.³³ This supramolecular organization is induced by the strong epitaxy of lateral alkyl chains on HOPG, which promotes the formation of single monolayers and induces a full interdigitation of rodlike chains within the monodomains. However, a second layer is also occasionally observed,³⁰ featuring isolated polymer chains, labeled P2 chains from hereon (P1 will refer to the first layer). Most of P2 chains seem randomly oriented, a majority of them crossing the underlying P1 chains. This raises the question of the presence of intrachain defects within P2 backbones, which may affect the overlap of thiophene cycles π -orbitals with a direct effect on the stacking height between the two layers. The analysis of 20 z -histograms based on STM images taken at $V_g = 1.4$ V (inset on Figure 1b) leads to heights of $h_{\text{P1-HOPG}} = 0.24 \pm 0.04$ nm and $h_{\text{P2-P1}} = 0.29 \pm 0.05$ nm for P1 on HOPG and P2 on P1, respectively. Both values are lower than the ones generally expected for π -conjugated cycles on HOPG (in the 0.35–0.38 nm range) and π -stacked thiophene cycles (0.38 nm for bulk P3ATs), indicating nonnegligible electronic contributions. It is likely that the observed difference between $h_{\text{P1-HOPG}}$ and $h_{\text{P2-P1}}$ results from a variation of electronic properties above the two layers, with a greater electronic density above P2 compensated by an increased tip-sample distance. An enhanced electronic delocalization assisted by π -stacking could be invoked, which precludes, however, the existence of strong structural disorder within P2 backbones. STM z -images contrasts induced by inhomogeneous electronic density might also be expected when considering chains of different length or chain folds. Nevertheless, for both features, no specific contrast is observed on topographic images with $1 \text{ V} \leq V_g \leq 1.4 \text{ V}$. To address all these questions, a deeper analysis of the electronic states through I - V curves and their derivatives is required and will be presented hereafter. For such STS investigations on π -conjugated polymers, the use of the low-current mode³¹ is a critical asset as it enables a very stable tunneling junction, as shown by Figure 1c,d, thus enhancing the quality of CITS data.

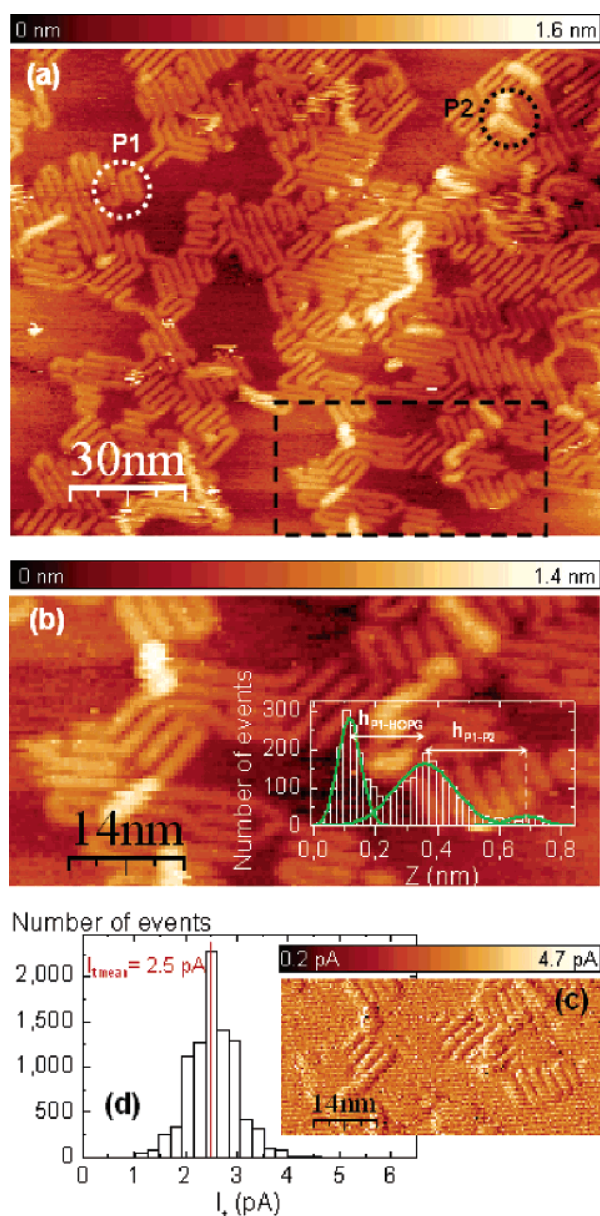


Figure 1. STM images of a P3DDT film on HOPG with submonolayer coverage obtained in the low-current mode. Set-point values $I_t = 2.5$ pA, $V_g = 1.4$ V. (a) Topographic image ($150 \text{ nm} \times 123 \text{ nm}$, pitch = 0.5 nm). The white and black dotted circles highlight the first polymer layer and the partially nucleated second layer, respectively. (b) Magnified view of the area ($68 \text{ nm} \times 34 \text{ nm}$) indicated by the dotted square in (a). Determination of monolayer and bilayer stacking heights from z -histograms (see text). (c) Current image recorded simultaneously with the topographic z -values of image (b). The slight background current modulation is generated by the bias modulation applied with the lock-in amplifier. (d) Corresponding current histogram. These results demonstrate that low currents are very well regulated on both the monolayer and the second layer.

I - V curves as well as topographic and spectroscopic images (Figure 2 and Figure 3, respectively) have been acquired between -1.44 and 1.44 eV for a deeper analysis of the polymer electronic states. I - V curves and corresponding (dI/dV)s recorded over HOPG are consistent with the semimetallic nature of graphite. A totally different behavior

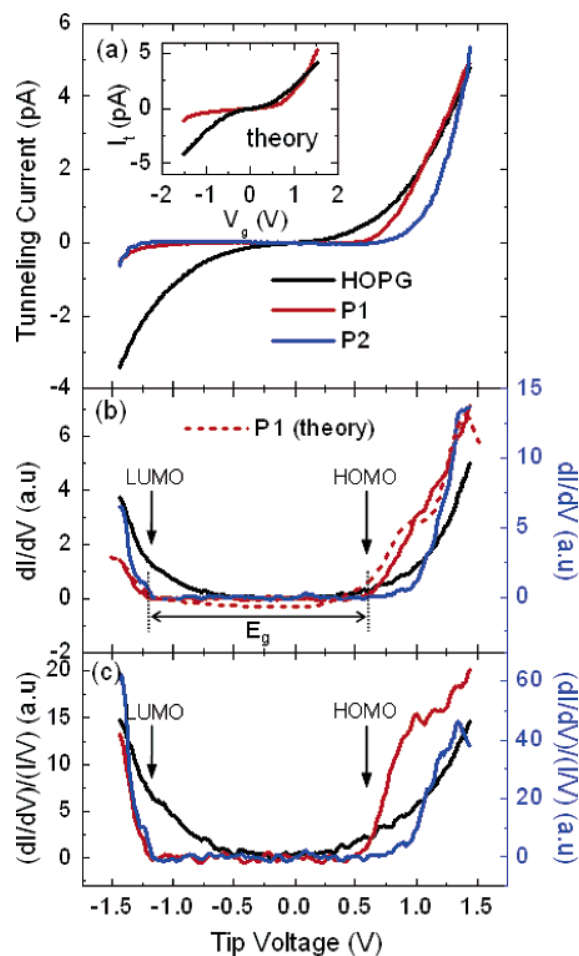


Figure 2. Experimental and calculated STS spectra. (a) Experimental I - V curves recorded during a CITS measurement (topographic regulation set point: $I_t = 4.6 \text{ pA}$, $V_g = 1.42 \text{ V}$) over the bare substrate (HOPG, black), the first polymer monolayer (P1, red) and the second polymer layer (P2, blue). Calculated curves for the bare substrate and polymer monolayer are shown in the inset. (b) Conductance dI/dV spectra (solid lines) acquired with a lock-in amplifier. Note that an independent Y-scale has been used for P2 (right axis in blue), while HOPG and P1 curves share a common Y-scale (left axis, black). The dotted red line is the derivative of the polymer monolayer calculated I - V (its Y-scale has been adjusted to the experimental curve). (c) Normalized conductance spectra. Arrows in (b) and (c) pinpoint the edges of HOMO and LUMO bands.

is found for the polymer, resulting in a sharp spectroscopic contrast on CITS images within a broad energy range (Figure 3). Both I - V curves and conductance spectra exhibit an extended plateau (or conductance gap) with zero current. No negative differential resistance peaks are observed, in agreement with the general assumption that electronic delocalization occurs along the polymer backbone,^{19,28} inducing a quasi-continuum of electronic states. Another remarkable feature of these spectra is their asymmetry, a much higher current being obtained for positive than for negative voltages.

Recently, Terada et al. have demonstrated that for poly-(3-hexylthiophene) on silicon,^{28,29} a valence-band-based conduction takes place whatever the bias voltage polarity. For P3DDT on HOPG, the STS conductance gap is however more probably related to the HOMO-LUMO band gap, as

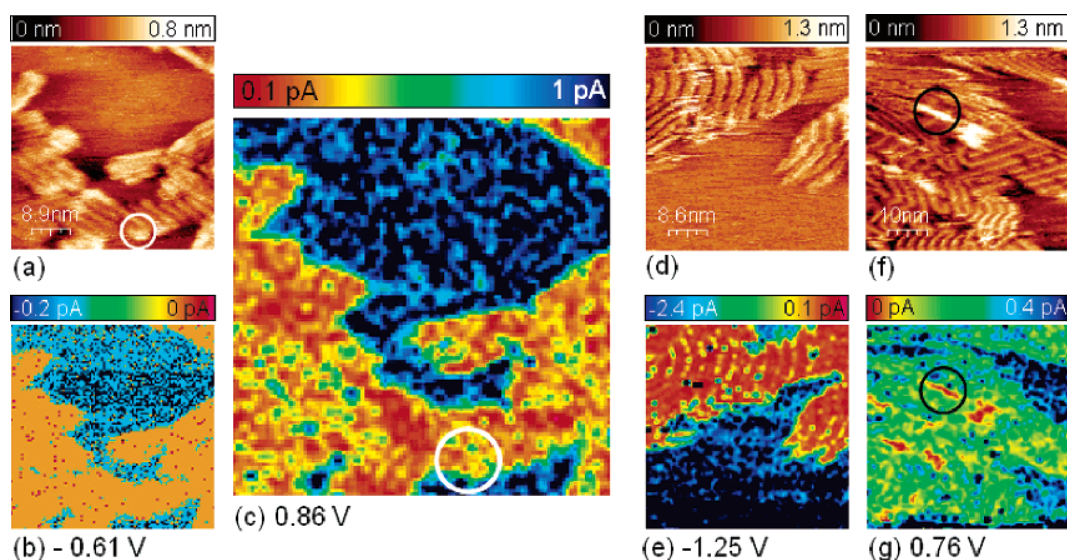


Figure 3. Topographic (300×300 pixels) and current (100×100 pixels) images acquired during three different CITS measurements. (a) Topographic STM image ($50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) recorded with $I_t = 3.9 \text{ pA}$, $V_g = 1.21 \text{ V}$. Note that this image is almost free from “distortion” effects. (b, c) Current images acquired simultaneously with (a). Image (b) corresponds to electronic states within the polymer midgap. The location of a chain fold is highlighted by white circles in (a) and (c). (d) Topographic STM image ($43 \text{ nm} \times 43 \text{ nm}$) recorded with $I_t = 4.1 \text{ pA}$, $V_g = 1.45 \text{ V}$. (e) Current image acquired simultaneously with (d) and resolving polymer chains. (f) Topographic STM image ($50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$) recorded with $I_t = 4.3 \text{ pA}$, $V_g = 1.51 \text{ V}$, filtered by a Gaussian smooth. (g) Current image acquired simultaneously with (f). Chains of the second layer are identified by black circles in (f) and (g). NB: the distortion in (d) and (e) and (f) and (g) images is due to thermal drift effects during the CITS acquisition.

previously demonstrated for polydiacetylene on the same substrate.¹⁹ In that case, if existing, contrasts in CITS images at selected energies will directly reflect the effect of the local conformation on the polymer local semiconducting gap. However, with regard to the complexity of the substrate–polymer–tip junction, the interpretation of STS data remains delicate. To confirm the nature of the STS conductance gap and the positioning of the molecular levels, we have performed extensive simulations presented hereafter.

The STS spectra have been calculated using the elastic scattering formalism expressed within the tight binding approximation.^{34,35} For P3DDT, physisorption on HOPG should not dramatically affect the macromolecule electronic properties, and in that case self-consistency is not mandatory to calculate the tunneling current. For the sake of accuracy, the electronic structure of the polymer has however been calculated using a self-consistent tight binding method described in refs 36 and 37.

Moreover, electronic correlations can strongly modify the molecular energetic levels. Electron–electron interactions (self-energy effects) inside the polymer and screening effects by the metallic electrodes have been henceforth taken into account. Then, *ab initio* calculations have been performed to provide an accurate description of the electronic properties of the system. The idea is to determine self-energy and screening effects from *first principle* calculations and to incorporate them into the tight binding scheme.

The effects of adsorption on P3DDT electronic properties have first been simulated in the frame of *ab initio* density functional theory using the generalized gradient approximation for describing the exchange–correlation effects as implemented in the VASP code.³⁸ The band structure

obtained for the one-dimensional periodic system (polymer physisorbed on graphene, inset of Figure 4a) did not show major modification compared to the one of the isolated molecule, except the alignment of the molecule midgap with graphite Fermi level (Figure 4a). This suggests that no significant charge transfer from the substrate should be expected and also justifies separate calculations for the polymer electronic structure. The tight binding molecular levels have just to be shifted and then to reproduce the proper positioning with respect to the Fermi level of the surface.

Under current flow from the tip to the surface, the molecule goes through a transition state that amounts to the injection of one extra charge (one electron or one hole) to one of the molecular states. The energies of the transition levels (labeled $\epsilon_i^{\text{e(h)}}(V_g)$) differ from the corresponding molecular levels’ ones by quantities that are called self-energies.³⁹ The relevant gap for STM simulation becomes subsequently the so-called quasi-particle (QP) gap E_g^{qp} defined by the difference between the electronic affinity (EA) and the ionization potential (IP) of the molecule which corresponds to the injection of one electron to the LUMO or one hole to the HOMO of the molecule, respectively. These levels can easily be obtained from *ab initio* total energy calculations by

$$\begin{aligned} \text{EA} &= E(-1) - E(0) \\ \text{IP} &= E(0) - E(+1) \\ E_g^{\text{qp}} &= \text{EA} - \text{IP} \end{aligned} \quad (1)$$

where $E(-1)$, $E(0)$, and $E(+1)$ are the total energies of the negatively charged, neutral, and positively charged species, respectively.

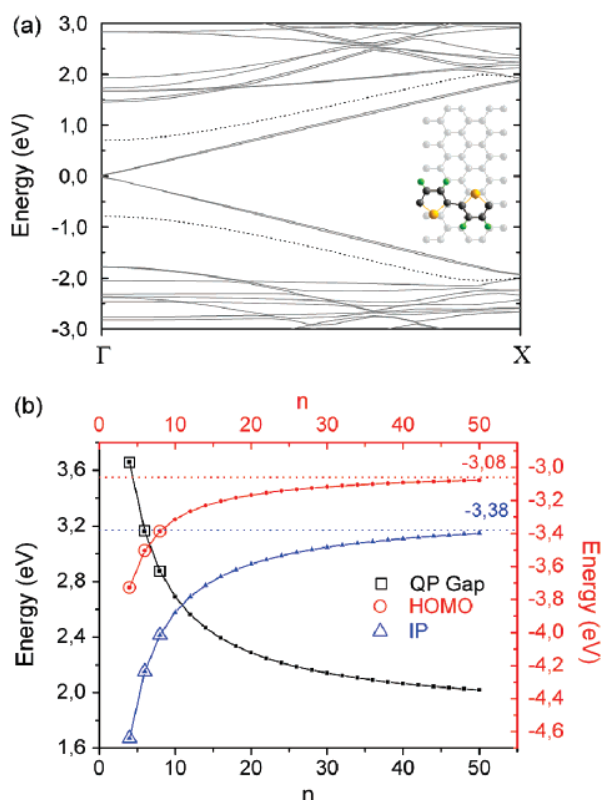


Figure 4. (a) Band structure of infinite poly(thiophene) on a graphene surface. The dotted lines identify the HOMO and LUMO of the polymer. Inset: relaxed periodic structure (polymer + surface) used for the band structure calculation. (b) (left axis) Evolution of the calculated quasi-particle gap (EA-IP) as a function of the number of rings (■) and the corresponding fitting curve. (right axis) Evolution of the HOMO (●) and IP (▲) levels as a function of the number of rings and their corresponding fitting curves. Calculated values have been fitted by a function $a_1 + a_2/n + a_3$, where a_1 , a_2 , and a_3 are fitting parameters and n is the number of thiophene rings.

To incorporate self-energy effects in the TB scheme and to determine a realistic number of the polymer repeating units for the modeling, the next step is to investigate the evolution of the QP gap as a function of the number of thiophene cycles in the molecule (Figure 4b).

The simulated QP gap saturates from 18 units, the number of thiophene cycles for which it reaches ca. 2.3 eV. This is consistent with the “optical gaps” measured in P3ATs solutions,⁴⁰ whose values are indeed near to the QP ones, due to relatively low exciton energies for long enough π -conjugated macromolecules. The simulated value for longer chains is slightly smaller and reaches ca. 2 eV for 50 thiophene units. However, it is known that local approximations in the DFT theory (such as LDA or GGA) would underestimate QP gaps⁴¹ defined as eq 1 for very long molecules. Moreover, a saturation of the optical gap above about 18 cycles has been already reported for other linear oligothiophenes.⁴² Compared to the value measured for our P3DDT sample in solution (2.2 ± 0.1 eV from UV-vis spectroscopy), the simulated value obtained for 18 thiophene cycles appears then reasonable and the infinite long polymer chain has accordingly been replaced, for the following STM

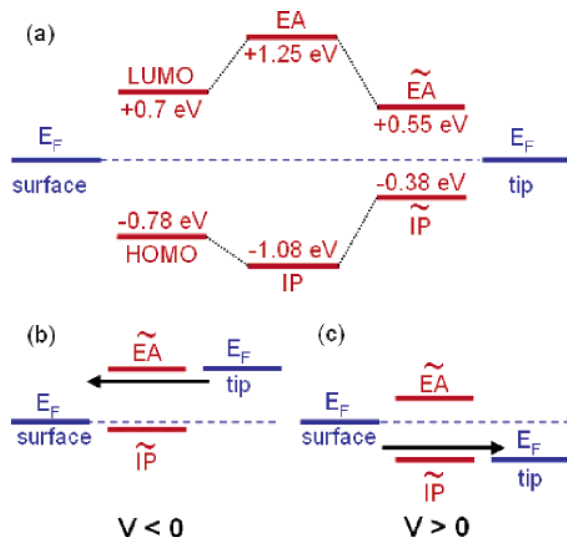


Figure 5. (a) Energy levels of octadecathienyl molecule with respect to the Fermi levels of the electrodes at zero bias: single-particle levels for the HOMO and LUMO, ionization levels corresponding to charging the molecule with one electron (EA) or one hole (IP) for the isolated molecule and for the molecule coupled to the electrodes (E \tilde{A} and I \tilde{P} , respectively). (b, c) Evolution of the bias-dependent molecular level positions taking $\eta = 0.33$ (see text): for a high enough negative bias, electrons are injected from the tip to the surface via E \tilde{A} the level of the molecule, whereas for a sufficiently positive bias electrons are injected from the surface to the tip via the I \tilde{P} level of the molecule.

simulations, by this finite sized molecule while keeping the proper QP gap. It is also noteworthy that these 18 units statistically correspond to the shortest chains of our sample, and gap saturation above this size is therefore consistent with the absence of chain length dependent contrast on both topographic and spectroscopic images.

Noticeably, for a large number of rings, the difference between the IP and HOMO levels of the isolated molecules (plotted as a function of the number of thiophene rings in Figure 4b) displays a downward shift of 0.3 eV. This value corresponds to the self-energy that results from the injection of one extra charge within an occupied state of the molecule. Considering that the same effect occurs when the polymer is adsorbed on the surface, all the occupied states of the molecule have been shifted by 0.3 eV for a proper positioning of the IP level. A scissor operator has finally been applied to all unoccupied levels to set the quasi-particle gap of the polymer. The energetic scheme resulting from these self-energy effects is represented in Figure 5.

Next, screening effects have been taken into account by the image charge method,³⁷ leading to a reduction (in absolute value) of all molecular levels by 0.7 eV as depicted in Figure 5 (“screened” EA and IP will be referred hereafter as E \tilde{A} and I \tilde{P} , respectively). Here, we underline the importance of the screening by the metallic electrodes, as it counteracts self-energy effects by reducing the effective gap.

Finally, the dependence of the molecular transition levels with the applied bias has been described by^{28,43}

$$\epsilon_i^{e(h)}(V_g) = \epsilon_i^{e(h)}(V_g=0) - (1 - \eta)eV_g \quad (2)$$

where η is the same constant for all levels.

A very good agreement between the measured and calculated spectra has been reached by adjusting the parameter η to 0.33, which is consistent with both the relatively large tip–sample distance implied by STM operations in the low current mode and a low macromolecule–substrate interaction.^{28,43} Remarkably, within the band gap, the density of states takes no finite value, leading to a zero gap of ca. $E_g = 1.7$ eV from experimental dI/dV and normalized $(dI/dV)/(I/V)$ curves (see Figure 2b,c), in good agreement with the simulations. Similarly to the case of polythiophenes on I–Au(111),²² this last value is smaller than the gap obtained by other probes for P3ATs samples in solutions. Here, as explained previously, the modeling clearly establishes the origin of this difference. The optical gap probed in solution is indeed very near to the quasi-particle gap, while “extrinsic” screening effects within the tunneling junction reduce the effective gap measured by STS.

It also clearly appears from the modeling that, depending on the bias polarization, electron will transit, as depicted in Figure 5, through asymmetrically positioned $I\bar{P}$ and $E\bar{A}$ levels, related to HOMO and LUMO molecular levels, leading to an asymmetric spectrum. This definitely confirms the relation between the STS conductance gap and the polymer semiconducting band gap and, moreover, accounts for the rectifying shape displayed by I – V curves.

Accordingly to the STS spectra, the absence of electronic states within the gap is also evidenced from low bias 2D CITS images (Figure 3b), for which the current is almost perfectly constant at zero level within our resolution limit (a few tens of femtoampere). Besides the aforementioned absence of charge transfer effects from the HOPG substrate, this shows that in our case, there is most probably no injection of charge-carrying polarons by the STM tip into the polymer. For P3DDT on HOPG, there is henceforth no evidence for spatially dependent partial or total gap closure effects similar to the one reported by Akai-Kasaya et al. in the case of PDA.^{19,20} Such an absence of localized polarons (at least at the time scale of our experiment) is also fully consistent with our topographic images, which display no specific contrast such as “bright spots” specifically localized on chain segments.²¹ So far, such spots have been only observed for polythiophenes on the I–Au(111) surface,²¹ where the iodine is more likely to locally oxidize the polymer chains.

In a search of specific contrast associated to chain folds on CITS images, we now focus on energy ranges corresponding to HOMO (parts c and g of Figure 3) and LUMO bands (Figure 3e). Over the polymer monolayer, the tunneling current remains constant within statistical fluctuation whatever the applied bias voltage, and no noticeable correlation between local topological features and the variations of the HOMO–LUMO gap can be detected. An increase of the HOMO–LUMO gap over chain folds could be expected due to a weakened overlap between thiophenes π -orbitals within the fold. However, the spectroscopic measurements

presented here bring direct evidence that the electronic properties of a single chain are weakly affected by folding at 300 K. Considering the thermal broadening effects, one can reasonably deduce from our STS measurements that the increase in the HOMO–LUMO gap over folds does not exceed a few tens of millielectronvolt. This somehow surprising result is more understandable if one compares the P3DDT case with other model systems. For instance, for an oligo(thiophene) macrocycle (C18T), an optical band gap⁴² of $E_g = 2.959$ eV has been measured while a slightly smaller value has been reported for the linear 19T oligo(thiophene) with a very close length, $E_g = 2.883$ eV. As P3DDT folds exhibit similar curvature radius as the ones reported for C18T, one may tentatively extrapolate the former results to the polymer case. The aforementioned studies on oligo-(thiophene)s support the idea that the local gap variation may be limited to a few tens of millielectronvolt over chain folds and will henceforth remain hidden for STS at room temperature.

While chain folds seem to impact weakly on the polymer electronic properties, a remarkable spectroscopic contrast is obtained on CITS images recorded over chains of the second layer for energies above +0.6 eV (Figure 3g), which corresponds to the edge of the monolayer HOMO band. Spectra recorded over the monolayer and second layer display common features, with a net zero gap between HOMO and LUMO edges. The contrast above P2 arises from a 0.3 eV shift of HOMO’s falling edge, leading to a wider zero conductance gap of ca. $E_g = 2$ eV (see Figure 2b). It is noteworthy that besides this gap widening, dI/dV spectra above P2 display higher values those over P1 for bias value corresponding to the set point for topographic imaging, which agrees with the above-mentioned larger h_{P2-P1} stacking value extracted from topographic images in the constant current mode. On the other hand, this apparent increase of the effective gap is striking, as a diminution is generally expected for such polymer configuration. The stacking of π -conjugated molecules on top of each other is indeed usually supposed to involve an interlayer overlap of π -orbitals or “ π -stacking”, more favorable to electronic delocalization than intrachain orbital overlap. The situation of P3DDT bilayers appears then rather different from the one reported for bis(urea)-substituted thiophene derivatives,⁶ for which the zero STS conductance gap was reported to be reduced over self-assembled ribbons of “ π -stacked” oligomers. Here, we underline that P3DDT self-assembly on HOPG also differs from the one displayed by the former oligomers, for which the thiophenes rings are tilted⁶ with respect to the surface, while P1 π -conjugated cycles lie almost flat on the surface.

As suggested previously, in the case of P3DDT, disorder effects may dramatically affect the π – π interaction. Anomalous torsion angles between P2 adjacent thiophene rings would damage not only the overlap of π -orbitals from one layer to the other but also intrachain overlap within P2 π -conjugated backbones, as shown by calculations for poly-(thiophene)s⁴⁴ and other materials.⁴⁵

Other effects are however likely to play a role in the modifications of the effective STM conductance gap. Po-

larization effects especially need to be considered as the electrical environment of P2 chains is different from P1 ones. More precisely, charges in isolated chains of the second layer cannot be screened efficiently by neighboring macromolecules,⁴⁶ while screening effects occur mainly for the underlying P3DDT monolayer, whose polarization constant is much lower than that for HOPG. Such effects have already been proposed by others to account for STS conductance gap variations on organic multilayers.⁴⁷ Again, we note the differences with the case of self-assembled ribbons of π -stacked thiophene derivatives. Indeed, the polarization effect should be relatively similar for isolated bis(urea)-substituted thiophene molecules and tilted self-assembled ribbons and should therefore not shadow the gap reduction generated by the π -stacking between thiophene cycles of these molecules.

Finally, the case of P3DDT seems to remain somehow open, as conformational and polarization effects are likely to simultaneously contribute to the STS conductance gap. However, as the same gap increase has been detected on several P2 chains in this study, we suggest that the effective gap variation is indeed in majority dominated by polarization effects.

In conclusion, we have demonstrated the possibility to address directly the relation between local polymer conformation and electronic properties of self-organized regular poly(3-alkylthiophene)s by 2D STS imaging. With the support of theoretical modeling, we have shown that the STS spectra recorded over the polymer are indeed related to its HOMO–LUMO band gap, without noticeable charge transfer from the underlying substrate. Compared to measurements in solutions, the apparent conductance gap reduction to ca. 1.7 eV has been accounted for by extrinsic screening effects in the tunneling junction. The homogeneity of P3DDT electronic properties probed by 2D spectroscopic images with a resolution down to the single polymer chain gives direct evidence that the HOMO–LUMO gap variation is at maximum limited to some tens of millielectronvolt over chain folds. On the other hand, the 0.3 eV increase of the measured zero gap over the partially nucleated second layer raises more questions. It will be essential to definitely establish if this phenomenon is due to disorder effects within the second polymer layer or if as we propose polarization effects dominate the local variations of the STS effective conductance gap on polymer layers. Cryogenic 2D STS measurements are the next step to address these issues, as they combine a better stability for ultimate topographic resolution with a higher energy resolution.

Acknowledgment. This work has been supported by the French Ministry of Research under the grant “RTB: Post CMOS moléculaire 200 mm”. A. Rubio is supported by the Nanoquanta Network of Excellence (NMP4-CT-2004-500198), Spanish MCyT, and the Humboldt Foundation under the 2005 Bessel Award.

References

- (1) Yokoyama, T.; Yokoyama, S.; Kamikado, T.; Okuno, Y.; Mashiko, S. *Nature* **2001**, *413*, 619.

- (2) Qiu, X. H.; Nazin, G. V.; Ho, W. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 196806.
- (3) Iancu, V.; Deshpande, A.; Hla, S.-W. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 820.
- (4) Yanagi, H.; Ikuta, K.; Mukai, H.; Shibutani, T. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 951.
- (5) Grill, L.; Rieder, K.-H.; Moresco, F.; Stojkovic, S.; Gourdon, A.; Joachim, C. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 859.
- (6) Gesquière, A.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Schoonbeek, F.; van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 201.
- (7) Mena-Osteritz, E. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 609.
- (8) Gesquière, A.; Jonkheijm, P.; Hoebe, F. J. M.; Schenning, A. P. H. J.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Meijer, E. W. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1175.
- (9) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541.
- (10) Lu, X.; Grobis, M.; Khoo, K. H.; Louie, S. G.; Crommie, M. F. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 115418.
- (11) Grobis, M.; Wachowiak, A.; Yamachika, R.; Crommie, M. F. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 204102.
- (12) Pradhan, N. A.; Liu, N.; Silien, C.; Ho, W. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 55.
- (13) Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 447.
- (14) Kim, P.; Odom, T. W.; Huang, J.-L.; Lieber, C. M. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1225.
- (15) Czerw, R.; Terrones, M.; Charlier, J.-C.; Blase, X.; Foley, B.; Kamalakaran, R.; Grobert, N.; Terrones, H.; Tekleab, D.; Ajayan, P. M.; Blau, W.; Rühle, M.; Carroll, D. L. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 457.
- (16) Odom, T. W.; Huang, J.-L.; Lieber, C. M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, R145.
- (17) Okawa, Y.; Aono, M. *Nature* **2001**, *409*, 683.
- (18) Okawa, Y.; Aono, M. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2317.
- (19) Akai-Kasaya, M.; Shimizu, K.; Watanabe, Y.; Saito, A.; Aono, M.; Kuwahara, Y. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 255501.
- (20) Akai-Kasaya, M.; Yamamoto, Y.; Saito, A.; Aono, M.; Kuwahara, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 2049.
- (21) Sakaguchi, H.; Matsumura, H.; Gong, H. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 551.
- (22) Sakaguchi, H.; Matsumura, H.; Gong, H.; Abouelwafa, A. M. *Science* **2005**, *310*, 1002.
- (23) Aasmundtveit, K. E.; Samuelsen, E. J.; Guldstein, M.; Steinsland, C.; Flornes, O.; Fagermo, C.; Seeberg, T. M.; Pettersson, L. A. A.; Inganäs, O.; Feidenhans'l, R.; Ferrer, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3120.
- (24) Derue, G.; Coppée, S.; Gabriele, S.; Surin, M.; Geskin, V.; Monteverde, F.; Leclère, P.; Lazzaroni, R.; Damman, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8018.
- (25) Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- (26) Ong, B. S.; Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3378.
- (27) Terada, Y.; Choi, B.-K.; Heike, S.; Fujimori, M.; Hashizume, T. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 527.
- (28) Terada, Y.; Miki, K.; Fujimori, M.; Heike, S.; Suwa, Y.; Hashizume, T. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 124302.
- (29) Terada, Y.; Shigekawa, H.; Suwa, Y.; Heike, S.; Fujimori, M.; Hashizume, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, 1956.
- (30) Mena-Osteritz, E.; Meyer, A.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Bäuerle, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2679.
- (31) Brun M.; Demadrille, R.; Rannou, P.; Pron, A.; Travers, J.-P.; Grévin, B. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2087.
- (32) Prietsch, M.; Samsavar, A.; Ludeke, R. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 11850.
- (33) Grévin, B.; Rannou, P.; Payerne, R.; Pron, A.; Travers, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7097.
- (34) Delerue, C.; Lannoo, M. *Nanostructures: Theory and Modeling*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2004.
- (35) Dubois, M.; Delerue, C.; Allan, G. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 165435.
- (36) Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Haguet, V.; Stiévenard, D.; Frère, P.; Levillain, E.; Roncali, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6643.
- (37) Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6321.
- (38) <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>. Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- (39) Niquet, Y. M.; Delerue, C.; Allan, G.; Lannoo, M. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165334.
- (40) Schilinsky, P.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Biele, M.; Brabec, C. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2175.

- (41) van Faassen, M.; de Boeij, P. L.; van Leeuwen, R.; Berger, J. A.; Snijders, J. G. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 186401.
- (42) Bednarz, M.; Reineker, P.; Mena-Osteritz, E.; Bäuerle, P. *J. Lumin.* **2004**, *110*, 225.
- (43) Krzeminski, C.; Delerue, C.; Allan, G.; Vuillaume, D.; Metzger, R. M. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 085405.
- (44) Brédas, J. L.; Street, G. B.; Thémans, B.; André, J. M. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1323.
- (45) Miao, M. S.; Van Camp, P. E.; Van Doren, V. E.; Ladik, J. J.; Mintmire, J. W. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9623.
- (46) Hill, I. G.; Mäkinen, A. J.; Kafafi, Z. H. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 889.
- (47) Tsiper, E. V.; Soos, Z. G.; Gao, W.; Kahn, A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 47.

NL061018W

Annexe C

Publication des mesures CITS sur P3DDT(partie théorique)

Scanning tunneling spectroscopy simulations of poly(3-dodecylthiophene) chains adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite

M. Dubois^{a)}

UMR5819 (CEA-CNRS-Université Grenoble I), CEA/DRFMC/SPrAM/LEMOH, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

S. Latil

Laboratoire de Physique du Solide, FUNDP, 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur, Belgium

L. Scifo and B. Grévin

UMR5819 (CEA-CNRS-Université Grenoble I), CEA/DRFMC/SPrAM/LEMOH, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Angel Rubio

Institut für Theoretische Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany and Departamento de Física de Materiales, Facultad de Químicas Universidad del País Vasco, Centro Mixto CSIC-UPV and European Theoretical Spectroscopy Facility (ETSF), E-20018 Donostia-San Sebastian, Spain

(Received 17 January 2006; accepted 25 May 2006; published online 20 July 2006)

We report on a hybrid scheme to perform efficient and accurate simulations of scanning tunneling spectroscopy (STS) of molecules weakly bonded to surfaces. Calculations are based on a tight binding (TB) technique, including a self-consistent calculation of the electronic structure of the molecule, to predict STS conductance spectra. The use of a local basis makes our model easily applicable to systems with several hundreds of atoms. We performed first-principles density-functional calculations to extract the geometrical and electronic properties of the system. In this way, we can include, in the TB scheme, the effects of structural relaxation upon adsorption on the electronic structure of the molecule. This approach is applied to the study of regioregular poly(3-dodecylthiophene) polymer chains adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite. Results of spectroscopic calculations are discussed and compared with recently obtained experimental data.

© 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2216690]

I. INTRODUCTION

The scanning tunneling microscope (STM) is a remarkable tool to probe objects and materials at the atomic scale, and it is then widely used to characterize the adsorption of various molecules on metallic or semiconducting surfaces.^{1–5} STM can also be used to understand the exact relationship that exists between the electronic properties of materials and their structure at the nanoscale. Thus the analysis of STM images allows to study (i) the structural parameters of the system and (ii) the nature of the probed electronic states through the analysis of the bias-dependent STM images. Complementary, scanning tunneling spectroscopy (STS) measurements allow to scan the local density of states of the system.^{6,7} However, the correspondence between topographic or spectroscopic measurements and the underlying electronic structure is not always obvious. The bonding nature and the charge transfer between the molecule and the substrate, or the interaction between several molecules, are examples of parameters that can modify the electronic properties of the system with respect to its isolated parts. There is therefore a crucial need for efficient theoretical tools to tackle these issues.

In the past years, there has been plenty of theoretical

work to provide from first-principles to empirical modeling of STM in many different and complex situations (see, for instance, Refs. 1 and 8–11). The most basic and widely used approximation to the tunneling spectroscopy comes from the Tersoff-Hamann approach.^{6,12} The current is assumed to be directly proportional to the local density of states of the sample but the detailed atomic structure of the tip is not taken into account. This is a simplification of the more general Bardeen formula for the tunneling current,¹³ in which tip effects are not considered. The next step consists in taking into account these effects by including in the calculation the electronic and geometrical structure of the tip.¹⁰ This method has been used in pioneering work of Lang on single atomic adsorbates⁸ and Tsukada for the benzene molecule,¹⁴ both using a jellium surface. This model assumes that there are only very few available channels for electron to tunnel from the tip to the surface. The Landauer-Büttiker approach¹⁵ allows to go beyond by including multiple channels for tunneling electrons, but still treating charge transfer in the coherent regime. The well-known elastic scattering quantum chemistry (ESQC) technique developed by Sautet and Joachim¹⁶ is based on this approach. The tunneling current, as for the other formalisms, is obtained via the calculation of a scattering matrix. This matrix was initially evaluated using the transfer-matrix technique¹⁷ but the work of Cerda has

^{a)}Electronic mail: mathieu-j.dubois@cea.fr

reformulated the ESQC in a more general form based on a Green's function method.⁹ Furthermore, the Landauer-Büttiker scheme is a particular case of the nonequilibrium Green's function approach (or the Keldysh approach),^{18,19} which allows to get the current in the device directly in terms of the Green's functions of the device and leads. In this latter formalism, inelastic effects such as electron-electron or electron-phonon scattering can be incorporated. However, due to its complexity, this approach so far remains limited to small systems such as single atomic adsorbates.²⁰

Those four models are the ones generally employed to compute the tunneling current. They are independent of the technique used to determine the electronic properties of the tunneling junction (the STM tip, the molecule, and the surface). To do so, both semiempirical [e.g., tight binding (TB), extended Hückel] or *ab initio* approaches can be considered on individual molecules^{10,16} or even small supramolecular systems.²¹

In the present work, we provide a hybrid method to compute the tunneling current in complex configurations. It relies on an elastic scattering approach for which the scattering matrix is expressed in a Green's function formalism. The key ingredient of this method is that TB parameters are obtained from density functional theory (DFT) calculations. Therefore, this makes the present scheme easy to extend to different configurations, types of atoms, and bonding characteristics without having to perform cumbersome first-principles calculations while keeping a good level of accuracy.

Our method starts by building a minimal basis-set TB model that incorporates as much as possible of the DFT-based calculations. This idea has been explored in the past years with great success in different contexts of electronic structure calculations.^{22,23} Here we extend this idea to the simulation of STS and STM properties of physisorbed molecules for which the effects of the adsorption on the electronic structure of the molecule remain weak. Thus the tunneling current can be calculated within the TB approximation with no need for self-consistency. We did not use a full *ab initio* method, e.g., in the local density approximation (LDA), for two main reasons: (1) the size of a system, including a molecule and the surface, can be large (in the present study, over 600 atoms); (2) usual mean-field approaches might incorrectly describe the current through nanostructures in the limit of weak coupling.^{24,25} However, information about the geometrical structure and the electronic properties of the system remains essential and will first be extracted from first-principles calculations. This method will be discussed and compared with STS spectra recently obtained for regioregular poly(3-dodecylthiophene) (P3DDT) chains adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). π -conjugated semiconducting polymers have emerged as a new class of materials that present both self-assembly and novel electronic features.^{26,27} The physics of poly(3-alkylthiophenes), which stand as a generic model owing to their remarkable semicrystalline properties and resulting high carrier mobilities,²⁸ can then directly be addressed by STM. Therefore, a recent study of regioregular P3DDT adsorbed on HOPG has been devoted to determine, at the local scale, the precise relationship between structural

organization and electronic properties. Details about these experiments will be published elsewhere. We will apply the scheme to analyze the STS spectra on single defectless P3DDT chains adsorbed on a graphite surface. Although the present study is limited to the calculation of STS spectra, the exact same scheme can be easily applied to the simulation of STM images.

II. DESCRIPTION OF THE METHODS

A. TB calculation of the tunneling current

STM experiments are simulated by calculating the current between a tip, which is assumed to have a pyramidal apex,²⁹ and a graphite surface, on which a single chain of P3DDT is physisorbed, as a function of the applied bias V_g to the STM tip. The calculation is based on a TB formulation of the elastic scattering theory considering that the Hamiltonian of the system can be written as $H=H_0+V$, where H_0 is the Hamiltonian of the three uncoupled regions (the STM tip, the molecule, and the substrate) and V their coupling. The current is then given by²⁵

$$I(V_g) = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{i \in S, j \in T} |\langle j|T(\epsilon_i)|i \rangle|^2 \times \{f(\epsilon_j - \mu_T) - f(\epsilon_i - \mu_S)\} \delta(\epsilon_i - \epsilon_j), \quad (1)$$

where $|j\rangle$ and $|i\rangle$ are the eigenstates of H_0 in the tip (T) and in the substrate (S), respectively, ϵ_j and ϵ_i being their energies. Equation (1) assumes that the eigenstates of H incident from the surface and partially transmitted to the tip are occupied by electrons up to the Fermi level μ_S , and symmetrically those incident from the tip are filled up to μ_T (f is the Fermi-Dirac distribution function and $\mu_T - \mu_S = eV_g$). The scattering operator $T(\epsilon)$ is expressed at each energy ϵ in a Green's function formalism³⁰ as

$$T(\epsilon) = V + VG(\epsilon)V,$$

where G is the Green's function of the coupled system obtained from the Green's function of the isolated regions

$$G_0(\epsilon) = \lim_{\gamma \rightarrow 0} (\epsilon - H_0 + i\gamma)^{-1}$$

via Dyson's equation

$$G = [I - G_0V]^{-1}G_0.$$

A small arbitrary imaginary part ($\gamma=0.05$ eV) is added in the Green's functions so that the energy integration can be treated as a discrete sum instead of a continuous one. It does not have a physical meaning but it has to be taken small enough to avoid divergence of the Green's function for the pole of the Hamiltonian and be consistent with the energy step chosen for integration. We could take the limit $\gamma \rightarrow 0$ if we were able to have a full continuum of states. We have checked, however, that the results do not depend of the chosen value for this γ parameter.

The coupling of the molecule with the tip and the surface is often described within the Wentzel-Kramers-Brillouin approximation, i.e., using an energy-dependent coupling.⁸ This implies that, for unoccupied molecular states close to the vacuum level, the coupling with the surface and the tip be-

comes more and more important, since the potential barrier is lowered. This phenomenon comes with an increase of the overlap between atomic orbitals. However, in the use of the TB approximation, this description is improper since overlaps are neglected. Thus we follow the prescription of Ref. 31 in which the hopping terms $V_{\alpha\beta}$ between two atomic orbitals $|\alpha\rangle$ and $|\beta\rangle$ follow an exponential decay with the interatomic distance d :

$$V_{\alpha\beta}(d) = \exp\left[-2.5\left(\frac{d}{d_0} - 1\right)\right] V_{\alpha\beta}^H(d_0), \quad (2)$$

where d_0 is the sum of the covalent radii of the two atoms and $V_{\alpha\beta}^H(d_0)$ is the hopping integral calculated from Harrison's rules³² at distance d_0 . Even if numerous more sophisticated schemes exist to compute the overlap integrals between molecular and tip states, the present simplified form works very well for the purposes of the present work. This has been illustrated in previous publications,³¹ including STM simulations.¹¹ For the sake of simplicity we stick to this simple approximation, which keeps a proper description of the relevant physics of the present problem. We do not pretend to describe all the fine details of the electronic structure with this simple approximation, but the relevant dependence of the current versus the tip-sample distance is illustrated. Indeed this dependence is well reproduced and corresponds to the experimental behavior: the current decreases by one order of magnitude when moving the tip 1 Å higher.

B. Self-energy and screening effects inside the molecule

To compute the Green's functions needed to calculate the tunneling current, the electronic structure of the system first has to be determined. Considering that the molecule is only weakly interacting with the surface and the tip, as is the case in physisorption, one can reasonably assume that its electronic structure will not be strongly affected by adsorption. On the other hand, electronic correlations inside the molecule are important and have to be taken into account. Thus the electronic structure of the molecule is calculated using a self-consistent TB method described by Krzemiński *et al.*,^{33,34} and electron-electron interactions are treated by a method derived from the orthodox theory^{25,35} that will now be detailed.

The system can be described by a double-barrier tunnel junction [Fig. 1(a)]. The molecule is coupled to the STM tip and the surface by tunnel junctions J_1 and J_2 , respectively. Electrons can tunnel through J_1 and J_2 with respective rates Γ_1 and Γ_2 . The molecule is characterized by discrete energy levels [Fig. 1(b)]. We assume that these levels are weakly coupled to the states inside the electrodes so that the charge q of the molecule is well defined. In reality, there might be some resonances in the continuum of states of the surface and the tip, but in the present study all lifetime contributions will be neglected. Indeed, in the regime of weak tunneling and for physisorbed molecules, the current can be described by tunneling from the surface to the molecule and then to the tip while processes of direct tunneling are negligible. This scheme will be improper to describe other configurations for

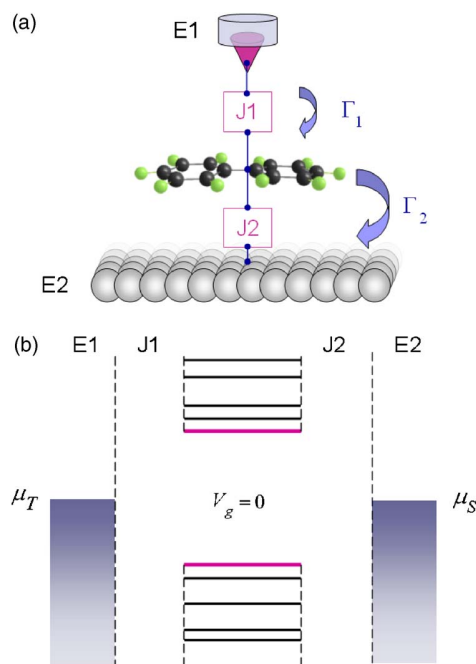


FIG. 1. (Color online) (a) Schematic representation of the double-barrier tunnel junction: it consists of two metallic electrodes E1 (the STM tip) and E2 (the substrate) weakly coupled to a molecule by two tunnel junctions J_1 and J_2 with respective tunneling rates Γ_1 and Γ_2 . (b) The metallic electrodes are characterized by their Fermi levels μ_T and μ_S ($\mu_T - \mu_S = eV_g$). The molecule is characterized by discrete energy levels.

which the levels of the molecule are either strongly coupled to the surface or tip. However, in our case, and due to the low density of states of the graphite surface, this approximation works very well.

For a given charge q and applied bias V_g , the molecule can be in different electronic configurations characterized by a total energy $E_i(q, V_g)$ (for the sake of simplicity, the charge q will be defined in atomic units throughout the paper). In the general case, the tunneling current is the resultant of several tunneling processes. For STM experiments, i.e., in the limit of the weak coupling regime, $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$ and the evacuation of an injected electron is so fast that the molecule cannot be charged by more than one electron, on average (the same effect occurs with holes). Still, the molecule goes through a transition state for which the retention time of the charge inside the molecule is sufficient to lead to a response of the other electrons, inside the molecule (self-energy effects) and inside the electrodes (screening effects). For example, one electron can tunnel from the STM tip to the molecule, which goes from a configuration of energy $E_i(0, V_g)$ (the molecule is initially neutral) to a configuration of energy $E_j(-1, V_g)$. For $T \rightarrow 0$ K, this process is possible only if

$$\mu_T \geq \epsilon_{ij}(0|-1, V_g) = E_j(-1, V_g) - E_i(0, V_g), \quad (3)$$

where transition levels with energy $\epsilon_{ij}(0|-1, V_g)$ have been defined. The position of the transition levels with respect to the Fermi levels of the electrodes will determine which tunneling processes are possible at a given bias V_g . In particular, we can define two transition levels, $\epsilon_1^i(0|-1)$ and $\epsilon_1^i(+1|0)$, at zero bias, which amount to the injection of one electron or one hole to the lowest unoccupied molecular orbital

(LUMO) and the highest occupied molecular orbital (HOMO), respectively:

$$\begin{aligned}\epsilon_i^e(0|-1) &= E(-1) - E(0) = EA, \\ \epsilon_i^h(+1|0) &= E(0) - E(+1) = IP.\end{aligned}\quad (4)$$

Those two transition levels actually define the electron affinity (EA) and the ionization potential (IP) of the molecule. Their difference corresponds to the so-called quasiparticle gap E_g^{qp} of the molecule:

$$E_g^{\text{qp}} = \epsilon_i^e(0|-1) - \epsilon_i^h(+1|0) = EA - IP. \quad (5)$$

They differ from the LUMO (ϵ_i^e) and HOMO (ϵ_i^h) levels by self-energies Σ_1 and Σ_2 , respectively [see Fig. 5(a)]:

$$\begin{aligned}\epsilon_i^e(0|-1) &= \epsilon_i^e + \Sigma_1, \\ \epsilon_i^h(+1|0) &= \epsilon_i^h - \Sigma_2,\end{aligned}$$

so that the quasiparticle gap differs from the single particle gap $E_g^0 = \epsilon_i^e - \epsilon_i^h$ by the quantity $\Sigma_1 + \Sigma_2$:

$$E_g^{\text{qp}} = E_g^0 + \Sigma_1 + \Sigma_2. \quad (6)$$

On a first approximation, if one electron (respectively, one hole) is injected on a different unoccupied (respectively, occupied) state, the new transition level can be obtained by simply shifting the considered state by a value corresponding to the same self-energy Σ_1 (respectively, Σ_2):

$$\begin{aligned}\epsilon_i^e(0|-1) &= \epsilon_i^e + \Sigma_1, \\ \epsilon_j^h(+1|0) &= \epsilon_j^h - \Sigma_2.\end{aligned}$$

From a practical point of view, one can simply calculate the two transition levels defining the EA and the IP of the molecule (for instance by *ab initio* total energy calculations) and apply a rigid shift to all the states obtained from the TB self-consistent calculation of the molecular electronic structure. Thus all unoccupied states will be shifted by a value $\Sigma_1 = \epsilon_i^e(0|-1) - \epsilon_i^e$ and all occupied ones by $\Sigma_2 = \epsilon_i^h - \epsilon_i^h(+1|0)$. This also suggests that those transition levels, which will be probed by STM, are directly related to the single-particle levels, except that the gap between occupied and unoccupied states is larger than for the isolated molecule (if one does not consider screening effects yet).

Moreover, the injection of an extra charge inside the molecule will also lead to a response of the charges inside the metallic electrodes. This extra charge will then be screened by the graphite surface and the STM tip. This phenomenon, which tends to reduce the self-energy effects (and consequently the quasiparticle gap of the molecule), is taken into account by the image charge method.²⁴

Finally, the dependence of the molecular transition levels with the applied bias is described by

$$\epsilon_i^{e(h)}(V_g) = \epsilon_i^{e(h)}(V_g = 0) - (1 - \eta)eV_g, \quad (7)$$

where η is the same constant for all the electronic states²⁴ (we remind that the bias voltage has been chosen to be applied to the STM tip). The parameter η is determined by the geometry of the junction and describes the potential's drop

between the two electrodes. η can take values between 0 and 1, the 0.5 value corresponding to a symmetric interaction of the molecule with the two leads, and the lower and upper limits standing for a molecule which coupling to one electrode is predominant.³⁶ This parameter, as well as the equilibrium energetic state of the junction ($V_g = 0$), will determine the electronic states involved in the tunneling process.

C. *Ab initio* calculations

Although the TB scheme described in Sec. II A is sufficient to perform STM simulations, *ab initio* calculations can provide important information about the structural and electronic properties of the system. Thus we will use first-principles calculations to extract the real adsorption configuration of the molecule on the surface and to determine the effects of the adsorption on the electronic structure of the molecule. We will show how this information can be directly integrated into the TB model.

The structural and electronic properties of the adsorbed polymer on the graphite surface have been calculated by *ab initio* DFT simulations using a plane-wave basis set treating the electron-ion interaction within the projector augmented wave method (PAW) and the generalized gradient approximation (GGA) for describing exchange-correlation effects as implemented in the VASP code.³⁷

The relaxed structure of the system first has been obtained by energy minimization of the periodic unit of the polymer chain (corresponding to two thiophene rings) on a graphene layer. The molecule has been positioned at 0.35 nm from the surface, which corresponds to a typical distance for π - π interactions. These calculations were performed taking into account that the dodecyl chains of the polymer are epitaxed onto the zigzag pattern of the honeycomb lattice of HOPG, as already experimentally evidenced.^{38,39} This imposes that the periodicity of the molecule matches the one of the graphene layer, and we will then consider the periodic unit of the system represented in Fig. 2 for the rest of the *ab initio* calculations. Thus the considered unit cell comprises a large enough graphene layer to avoid interaction between molecules of adjacent cells in the perpendicular direction of the polymer chain. Finally, to reduce the computing cost, the periodic unit of P3DDT will be considered without the dodecyl chains as they do not contribute to the tunneling current. Indeed, alkyl chains, made of σ bonds between carbon atoms, are very insulating as the HOMO of the chain is several electron volts below the Fermi level of the surface. Thus the dodecyl chains' properties will not be probed for voltages generally applied in STM experiments.

As far as the electronic properties of the system are concerned, all relevant parameters of the TB model will now be extracted also from first-principles calculations. This would provide us with a realistic description of the electronic structure of the system while keeping the simplicity of the TB model for the STM transport calculation. We start by determining what are the effects of the adsorption on the electronic structure of the molecule. As already mentioned, in the case of a weak bonding with the surface, these effects should be small. In order to check this point, we look to dispersion-

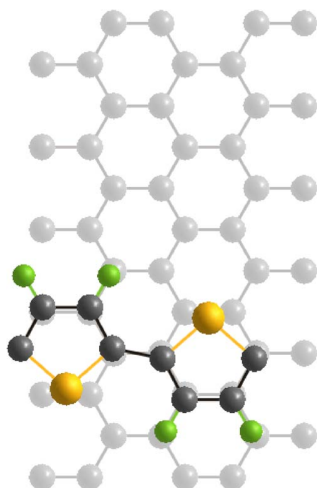


FIG. 2. (Color online) Relaxed structure of the periodic system (polymer adsorbed on a graphene layer) obtained by imposing that the dodecyl chains of the polymer (not shown) match the zigzag pattern of the graphite lattice. In the perpendicular direction, the periodicity of the surface is taken large enough to avoid interactions between the π -conjugated part of molecules in neighboring cells. Carbon, sulfur, and hydrogen atoms are represented using gray, yellow, and green colors, respectively.

less features in the band structure of the combined system. Since the present system is periodic in one direction of space, it is possible to extract the band structure of both the isolated surface and the molecule and compare them to the one of the complete system. The three band structures, plotted along the Γ -X direction in the first Brillouin zone, are represented in Fig. 3. The results confirm that the adsorption of P3DDT on HOPG is relatively weak and that it does not modify the electronic structure of the polymer except for a shift of all the molecular states so that there is almost an alignment of the midgap of the polymer with the Fermi level of the graphite surface. This suggests that no significant charge transfer effects from the surface to the polymer layer should be expected. Finally, this justifies that the electronic structure of the three regions of the tunneling junction can be calculated separately for the calculation of the current. One just has to rigidly shift all the molecular levels to keep the same relative position of occupied and unoccupied states of the polymer with respect to the Fermi level of the surface (with a work function of graphene of $\phi=4.5$ eV below vacuum level).

The TB method developed to calculate the tunneling current requires a finite sized system. Since the electronic gap of π -conjugated polymers decreases and, at some point, saturates when increasing the number of periodic units,⁴⁰ it is possible to determine what are the number of thiophene rings needed to replace an infinite long polymer chain by a finite one with a similar quasiparticle gap. This can be done by calculating the evolution of the gap of the polymer with the number of repeating units. Thus, for a set a finite-sized molecules (2, 4, 6, and 8 periodic units), the quasiparticle gap is extracted from *ab initio* calculations as the difference between EA and IP. We remind that EA and IP are defined as

$$\begin{aligned} \text{EA} &= E(-1) - E(0), \\ \text{IP} &= E(0) - E(+1), \end{aligned} \quad (8)$$

where $E(-1)$, $E(0)$, and $E(+1)$ are the total energies of the negatively charged, neutral, and positively charged species, respectively. The evolution of the quasiparticle gap as a function of the inverse of the number of repeating units is presented in Fig. 4. The results obtained for the four first polythiophenes have then been fitted to predict the evolution for a large number of rings. Figure 4 shows that the quasiparticle gap of these compounds saturates for a large number of thiophene groups. One finds that above 18 rings (octadecathieryl) the value of the gap does not evolve significantly. This molecule will therefore be taken as a good approximation to simulate the infinite polymer chain. The value of the HOMO-LUMO gap (at the Kohn-Sham level of the DFT) of the infinite polymer is 1.49 eV [see Fig. 3(b)], which should be compared to the quasiparticle gap ($\text{EA}-\text{IP}=2.33$ eV for octadecathieryl) in order to get a glimpse of the self-energy effects in the molecular system. In practice, taking into account the size of the considered octadecathieryl molecule, the graphite surface will be simulated by a single graphene sheet using 150 k points in a supercell made of 504 atoms and only one π orbital by the carbon atom will be kept ($V_{pp\pi}=-2.75$ eV for the TB parametrization).

One should note that for an infinite number of repeating units, local approximations within the DFT theory (such as LDA or GGA) would fail to predict the quasiparticle gap of the polymer chain as the difference between EA and IP. This is due to the fact that these approximations will not correctly describe highly nonlocal exchange and correlation effects in conjugated polymer.⁴¹ Thus, rigorously, on Fig. 4, the value of the quasiparticle gap should tend to the value of the HOMO-LUMO gap for the infinite polymer. The octadecathieryl molecule has also been chosen because the corresponding quasiparticle gap is very close to the gap extracted from UV-vis measurements. Although we have to be careful to the fact that those two gaps are different, by definition, their value should be very close. Indeed, in the case of π -conjugated macromolecules, the exciton energy of the electron-hole pair created in optical measurements should be small due to the states' delocalization.

One should also keep in mind that the band structures calculations for the extended system can only been performed for a neutral configuration. This means that we are only able, at this stage, to locate the HOMO (occupied states) and the LUMO (unoccupied states) of the molecule with respect to the Fermi level of the graphene surface, mimicking in a situation where no current is passing through the molecule. Notwithstanding, as already mentioned, the relevant gap for STM measurements is the quasiparticles gap. We have to position then all transition levels of the molecule with respect to the EA and IP of the molecule. This can be done easily by considering isolated polythiophenes and looking at the evolution of the position of the HOMO and IP levels (with respect to the vacuum level) with the number of thiophene rings. The inset of Fig. 4 shows that not only self-energy effects tend to widen the molecular gap but that they

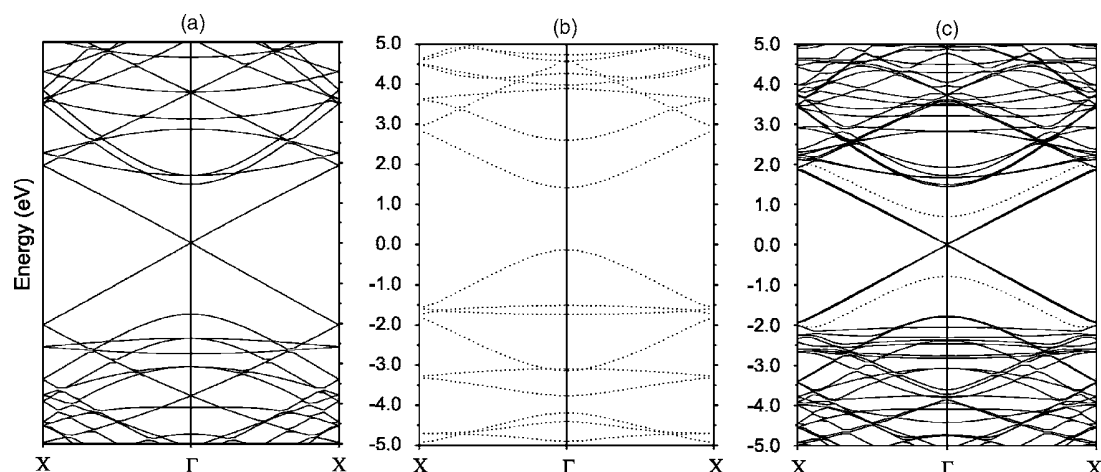


FIG. 3. Calculated band structures for (a) the graphene surface, (b) the isolated polymer, and (c) the complete polymer and graphite system. On the latter, the HOMO and LUMO states of the polymer are identified by dotted lines. The zero of energy in each panel is settled by the respective Fermi level of each system. The adsorption of the polymer on the surface only leads to a rigid shift of all molecular states.

also shift downwards all occupied states by a value of $\Sigma_2 = 0.3$ eV. Assuming that the same self-energy effects occur when the polymer is adsorbed on the surface, then all occupied states have to be shifted by the same value Σ_2 . A scissor operator is then applied to all unoccupied states so that the energy difference between occupied and unoccupied states corresponds to the quasiparticle gap, whose value is 2.33 eV for the octadecathieryl molecule. This energy level scheme is schematically illustrated in Fig. 5(a).

The subsequent relevant effect for the modeling of the STM current is the screening of the injected charge by the metallic surface and STM tip. This phenomenon, which tends to reduce self-energy effects, is taken into account by the image charge method. The renormalized first transition levels for one hole and one electron are now referred to as $\tilde{\text{IP}}$ and $\tilde{\text{EA}}$, respectively. The new relevant energetic situation is depicted in Fig. 5(a).

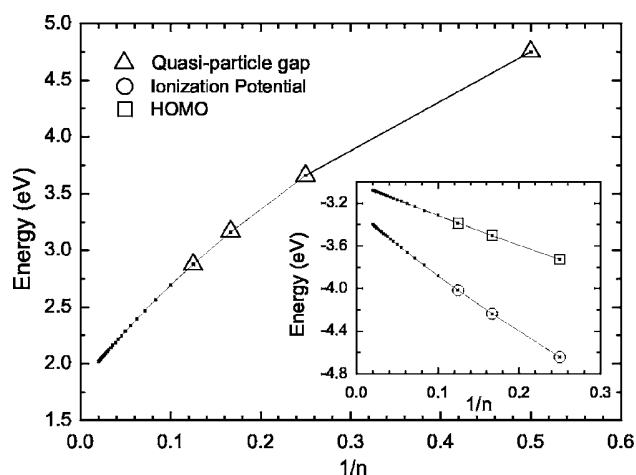


FIG. 4. Evolution of the calculated quasiparticle gap (EA-IP) of poly(thiophene)s as a function of the inverse of the number of rings (Δ) and the corresponding fitting curve. Inset: evolution of HOMO (\square) and IP (\circ) levels as a function of the inverse of the number of rings and their fitting curve. Calculated values have been fitted by a function $a_1 + [a_2/(n+a_3)]$, where a_1, a_2, a_3 are fitting parameters and n is the number of thiophene rings.

From a practical point of view, in order to incorporate all those effects in the TB calculation of the tunneling current, we have to follow five steps: (i) to determine the electronic structure of the octadecathieryl molecule with the self-consistent TB method described in Refs. 33 and 34; (ii) to rigidly shift all the molecular states so that the position of the

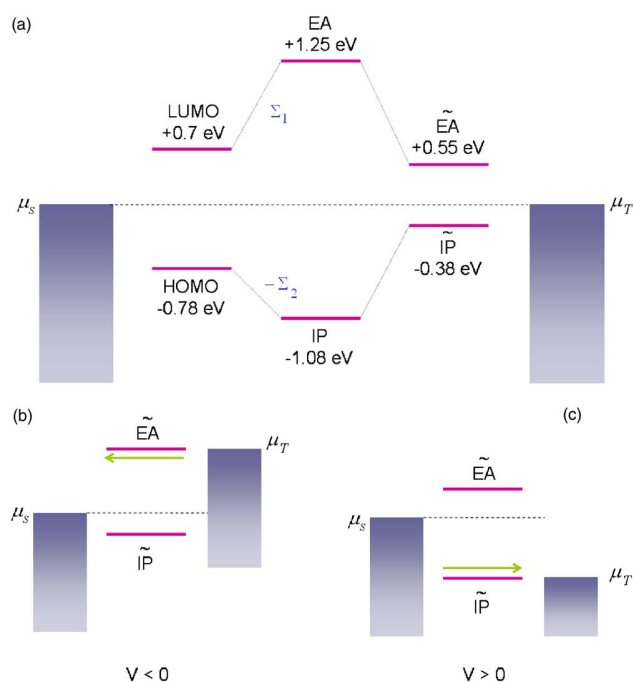


FIG. 5. (Color online) Energetic schemes of the tunneling junction. (a) Energy levels of the octadecathieryl molecule with respect to the Fermi levels of the electrodes at zero bias: single-particle levels for the HOMO and LUMO, transition levels corresponding to the injection of one electron (EA) or one hole (IP) for the isolated molecule and for the molecule coupled to the electrodes ($\tilde{\text{EA}}$ and $\tilde{\text{IP}}$, respectively). (b), (c) Evolution of the bias-dependent molecular transition levels positions taking $\eta=0.33$ (see text): for a high enough negative bias, electrons are injected from the tip to the surface via $\tilde{\text{EA}}$ level of the molecule, whereas for a sufficiently positive bias electrons are injected from the surface to the tip via the $\tilde{\text{IP}}$ level of the molecule. For the sake of clarity, only the first two transition levels have been represented.

midgap of the molecule with respect to the Fermi level of the graphite surface corresponds to the situation extracted from the band structure plotted on Fig. 3(c); (iii) to apply a downwards shift of $\Sigma_2=0.3$ eV to all occupied states so that the first transition level for the injection of one hole corresponds to the IP of the molecule; (iv) to apply a scissor operator to all unoccupied states so that the molecular gap corresponds to the quasiparticle gap (the position of the first transition level for the injection of one electron now corresponds to the EA of the molecule). This step is equivalent to applying an upwards shift of a value corresponding to the self-energy Σ_1 to all the transitions levels for electrons; and finally, (v) to equally reduce the gap by the value extracted from the image charge method described in Ref. 24 (in the present case, this corresponds to a reduction of the levels of 0.7 eV).

D. Experiments

P3DDT films with submonolayer coverage were prepared as described in Ref. 42. STM experiments were performed under ultrahigh-vacuum conditions (base pressure below 5×10^{-11} mbars) using a VT Omicron system and mechanically prepared PtIr tips. Measurements were recorded at room temperature in the low-current mode (LC-STM) using an adequate preamplifier whose operation required a bias voltage (V_g) to be applied to the tip and the sample to be grounded. Spectroscopic data were acquired in the current imaging tunneling spectroscopy mode (CITS) in which topographic images, in the constant current mode, are recorded simultaneously with $I(V_g)$ curves taken on a 100×100 point grid, with the feedback loop being disabled during spectroscopic acquisition. The bias voltage was swept starting from the topographic regulation set point. Conductance spectra dI/dV_g were recorded using a lock-in technique, with a topographic feedback loop gain adjusted to avoid oscillations in the z images.

III. RESULTS AND DISCUSSION

As a first application of our model, a $I(V_g)$ curve has been calculated for the bare graphene surface. In these calculations, the STM tip is positioned at a height giving a value of the tunneling current of the order of the experimental one (some picoamperes, for a tip height of about 8 Å above the surface in the simulations). The comparison with experimental measurements is shown in Fig. 6(a) with a good agreement, both curves being consistent with the semi-metallic nature of graphite. A completely different behavior is found for the polymer chain for which $I(V_g)$ curves and conductance spectra exhibit an extended plateau (or conductance gap) with zero current.

Calculations have been performed for several values of the η parameter between 0.5 and 0. We remind that this parameter is used to describe how the potential falls through the junction due to the coupling of the molecule with the substrate and the STM tip. The value $\eta=0.5$ indicates that the molecule is equally interacting with the two electrodes, whereas the case $\eta=0$ reflects a predominant coupling with the surface. Values between $0.5 \leq \eta \leq 1$ should be excluded since a stronger interaction with the STM tip than with the

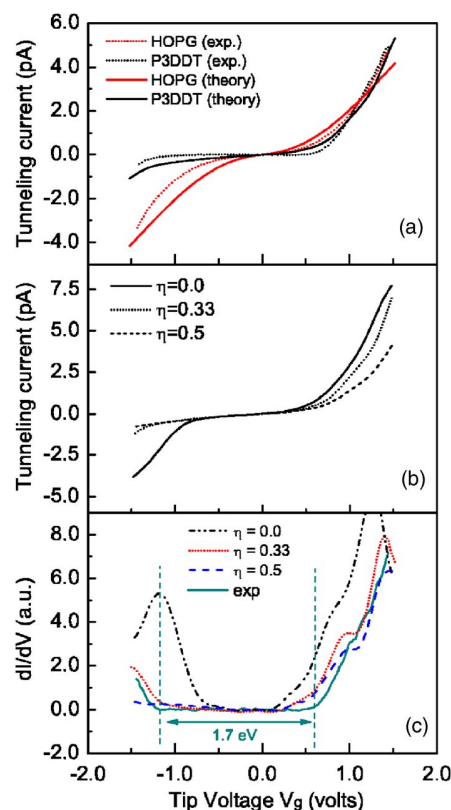


FIG. 6. (Color online) (a) Calculated (solid lines) and experimental (dotted lines) $I(V_g)$ curves for the bare substrate (red) and the polymer chain (black). The calculated curve for the octadecathienyl molecule is presented for $\eta=0.33$ (see text). (b) Calculated $I(V_g)$ curves of the polymer chain for different values of η . (c) Theoretical and experimental conductance dI/dV_g spectra obtained for P3DDT. The presented calculated spectra has been obtained for three different values of the η parameter, from 0 to 0.5. The value of the measured STS gap is ~ 1.7 eV.

substrate seems unreasonable. In Fig. 6(b), the calculated $I(V_g)$ curves for three different values of η (0, 0.33, and 0.5) are shown (since the position of the tip is kept constant for all the calculations, the three presented curves can be directly compared to each other). The shape of these curves is very similar and a zero conductance plateau is obtained for each case. However, the width of this plateau is directly related to the value of η , which suggests that the abrupt increase of the tunneling current is due to the contribution of the molecular transition levels. Indeed, for a high enough negative bias, electrons will be injected from the STM tip to the surface via the EA [Fig. 5(b)] and first unoccupied levels, as we stand in the situation where we have a quasicontinuum of states. Similarly, for a sufficiently strong positive bias, electrons will be injected from the surface to the tip via the IP and last occupied levels of the molecule [Fig. 5(c)]; the values of these voltages depend on the value of the η parameter.

Another important feature of these $I(V_g)$ curves is their asymmetry as a much higher current is obtained for positive biases than for negative ones. Additionally, the voltage for which a tunneling current suddenly increases is not the same at positive and negative polarity. In contrast to the work of Terada *et al.* on P3HT on silicon,⁴³ where a valence-band-based conduction takes place whatever the bias voltage po-

larity, those simulations demonstrate that the conductance gap for P3DDT on HOPG is directly related to the band gap of the polymer, as also evidenced for polydiacetylene on the same substrate.²⁷ The asymmetry of the curves is then explained by the difference of voltages to be applied to inject electrons via the occupied or unoccupied molecular states [Fig. 5(c)].

The comparison between the calculated and experimental spectra is given in Fig. 6(c). A very good agreement has been obtained for $\eta=0.33$, which is consistent with a stronger interaction of the molecule with the substrate due to the fact that, in the low-current STM mode, the tip-sample distance is relatively large. On the other hand, a value of η that is different from 0 is also expected since the bonding of the molecule with the substrate is weak, which supports the absence of charge transfer effects predicted by our *ab initio* calculations. As a matter of fact, within the band gap [Fig. 6(c)], the density of states takes no finite value, leading to a conductance gap of ~ 1.7 eV from experimental curves. In other words, there are no charge transfer effects from the substrate to the polymer for the creation of polaronic states inside the semiconducting gap. The STS measured gap is then smaller than the quasiparticle gap computed for the isolated polymer (2.3 eV). Finally, one can also mention that, for quasi-one-dimensional π -conjugated systems, π -band edge singularities might be expected. Such features have been reported from STS spectra on PDA,²⁷ but the electronic structure of P3DDT, as revealed by experimental and simulated curves, appears more complex. On measured spectra, bumps are observed on the falling edge of the last occupied molecular state instead of a well-defined single peak. dI/dV calculated at $T=0$ K shows, for its part, several peaks at positive voltages, in good agreement with the measured bumps if one takes into account thermal broadening effects.

These results show the importance of screening effects by the metallic electrodes in STM experiments. Indeed, those effects strongly reduce self-energy ones so that the measured gap with STS (~ 1.7 eV) appears smaller than the one probed by other techniques. For example, optical gaps measured on poly(3-hexylthiophene) by Schilinsky *et al.*,⁴⁴ or our UV-vis spectroscopy measurements, exhibit a gap of ~ 2.2 eV, which is close to the quasiparticle gap of the infinite polymer (2.3 eV). The reduction of the gap is then a direct consequence of screening effects.

In order to limit those effects and to decouple the molecule from the surface, a thin insulating layer is sometimes deposited between the substrate and the molecule.^{45,46} This allows a direct study of the electronic properties of the molecule since two real tunnel junctions are created. The addition of an insulating layer will then strongly modify the electrostatic environment of the molecule so that screening effects will be almost nonexistent. In that case, the value of the gap measured with STS should be close to the quasiparticle one. In order to simulate the case where our polymer chain would be deposited on a thin insulating layer, one can artificially remove screening effects by removing the surface and calculating directly the tunneling current between the tip and the molecule. The result of the calculated spectrum is presented in Fig. 7. The curve shows an extended plateau

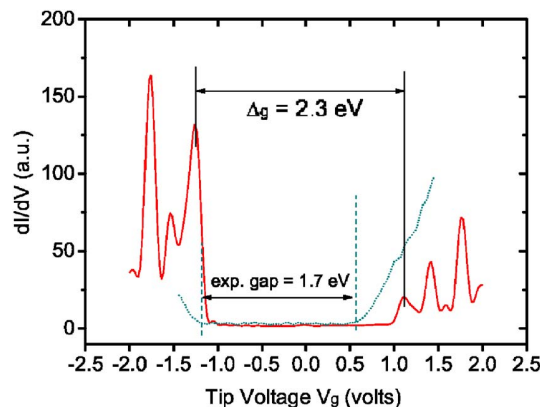


FIG. 7. (Color online) Calculated STS spectra for the isolated octadecathiynyl (solid red line). The surface has been removed and the current calculated in the Tersoff-Hamann approximation to simulate a setup where a thin insulating layer has been deposited on the substrate. The molecule is decoupled from the surface and screening effects are nonexistent. The value of the measured gap is now corresponding to the quasiparticle gap (~ 2.3 eV). For comparison, the experimental STS spectra obtained for the polymer adsorbed on HOPG is represented as the dotted green line and the corresponding measured gap is indicated (~ 1.7 eV).

with no current. The width of this plateau is much larger than in the case where no insulating layer is considered. The extracted value of the gap is 2.3 eV, which corresponds to the quasiparticle gap of the polymer chain. Thus, in the case of P3DDT on HOPG, an increase of 0.6 eV with respect to the STS gap of the adsorbed polymer is measured. However, the longer the molecule is, and the more delocalized the electronic states are, the weaker these effects will be. For instance, Repp *et al.*⁴⁶ have obtained direct images of the unperturbed molecular orbitals for individual pentacene molecules deposited on a thick insulating NaCl layer. Furthermore, as the width of the NaCl layer is increased, the measured gap increases from 3.3, 4.1, and 4.4 eV for one, two, and three NaCl layers, respectively. In that case, the measured gap is up to 2 eV wider than the HOMO-LUMO gap of the free pentacene. Moreover, the peak positions can directly be related to the IP and EA of the free molecule. Therefore, as screening effects are reduced (by increasing the number of insulating layers), the STS gap opens up, which is a manifestation of (i) results discussed in Fig. 7 and (ii) our model for the electronic structure of the molecular junction.

IV. CONCLUSION

We have presented a method that couples first-principles and semiempirical approaches for the simulation of STM experiments in the case of molecules weakly bonded to surfaces. The idea was to combine the simplicity of a minimal local basis-set TB scheme for the calculation of tunneling current with a good description of the structural and electronic properties of the system extracted from *ab initio* calculations. Although we have limited the present study to the simulation of STS spectra, the exact same scheme can be used to calculate STM images, for example, in the constant current mode, which stresses the interest of the model.

We have applied these methods to the study of defect-free poly(3-dodecylthiophene) chains adsorbed on graphite,

and showed that STS spectra can be directly related to the electronic structure of the polymer itself. Moreover, the comparison with experimental data has presented a very good agreement and supports the validity of our theoretical approach. The gap measured by STM is smaller than the one extracted by other techniques. This difference has been explained by the importance of screening effects by the STM tip and the metallic surface.

Beyond the presented results on this system, the interests of the method are numerous. The main feature is the possibility to study very large systems (several hundreds of atoms) on regular PC's while keeping an accurate description of relevant physical effects. Another interesting feature of our model is that it can be used to study a large variety of systems, from complex organic molecules, such as conjugated polymer chains, to small molecules deposited on different metallic or semiconducting surfaces. This is of great relevance for the field of molecular electronics.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank S. Roche and C. Delerue for helpful discussions. M. Dubois acknowledges financial support from CEA/DRT under grant ACAV, and the UPV/EHU for supporting his stay in San Sebastian. A. Rubio is supported by the Nanoquanta Network of Excellence (grant No. NMP4-CT-2004-500198), Spanish McyT, and the Humboldt Foundation under the 2005 Bessel research award. S. Latil is supported by the Belgian FNRS. This work has also been supported by the Micro and Nanotechnology Program of French Ministry of Research under grant "RTB: Post CMOS moléculaire 200 mm." Dr. R. Baptist, head of this research program at CEA-Grenoble, is thanked for his support.

- ¹C. Chavy, C. Joachim, and A. Altibelli, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 569 (1993).
- ²G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 305 (1998).
- ³T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko, *Nature (London)* **413**, 619 (2001).
- ⁴M. Lastapis, M. Martin, D. Riedel, L. Hellner, G. Comtet, and G. Dujardin, *Science* **308**, 1000 (2005).
- ⁵X. Lu, M. Grobis, K. Khoo, S. G. Louie, and M. F. Crommie, *Phys. Rev. B* **70**, 115418 (2004).
- ⁶J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 998 (1983).
- ⁷J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, and A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986).
- ⁸N. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1164 (1986).
- ⁹J. Cerdá, M. A. V. Hove, P. Sautet, and M. Salmeron, *Phys. Rev. B* **56**, 15885 (1997).
- ¹⁰W. A. Hofer, A. J. Fisher, G. P. Lopinski, and R. A. Wolkow, *Phys. Rev. B* **63**, 085314 (2001).
- ¹¹M. Dubois, C. Delerue, and G. Allan, *Phys. Rev. B* **71**, 165435 (2005).
- ¹²J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- ¹³J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).

- ¹⁴S. Ohnishi and M. Tsukada, *Solid State Commun.* **71**, 391 (1989).
- ¹⁵M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- ¹⁶P. Sautet and C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 23 (1991).
- ¹⁷P. Sautet and C. Joachim, *Phys. Rev. B* **38**, 12238 (1988).
- ¹⁸L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1018 (1965).
- ¹⁹Y. Meir and N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2512 (1992).
- ²⁰N. Mingo, L. Jurczyszyn, F. J. Garcia-Vidal, R. Saiz-Parlo, P. L. de Andres, F. Flores, S. Y. Wu, and W. More, *Phys. Rev. B* **54**, 2225 (1996).
- ²¹M. Toerker, T. Fritz, H. Proehl, R. Gutierrez, F. Großmann, and R. Schmidt, *Phys. Rev. B* **65**, 245422 (2002).
- ²²M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- ²³R. E. Cohen, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **50**, 14694 (1994).
- ²⁴C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume, and R. M. Metzger, *Phys. Rev. B* **64**, 085405 (2001).
- ²⁵C. Delerue and M. Lannoo, *Nanostructures—Theory and Modelling* (Springer, Berlin, 2004).
- ²⁶Y. Okawa and M. Aono, *Nature (London)* **409**, 683 (2001).
- ²⁷M. Akai-Kasaya, K. Shimizu, Y. Watanabe, A. Saito, M. Aono, and Y. Kuwahara, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 255501 (2003).
- ²⁸H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Jansen, E. W. Meijer, P. Herwing *et al.*, *Nature (London)* **401**, 685 (1999).
- ²⁹L. Perdigo, D. Deresmes, B. Grandier, M. Dubois, C. Delerue, G. Allan, and D. Stiévenard, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 216101 (2004).
- ³⁰S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1997).
- ³¹I. Lefebvre, M. Lannoo, G. Allan, and L. Martinage, *Phys. Rev. B* **38**, 8593 (1998).
- ³²W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids, The Physics of the Chemical Bond* (Freeman, New York, 1980).
- ³³C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, V. Haguet, D. Stiévenard, P. Frère, E. Levillain, and J. Roncali, *J. Chem. Phys.* **111**, 6643 (1999).
- ³⁴C. Krzeminski, C. Delerue, and G. Allan, *J. Phys. Chem. B* **105**, 6321 (2001).
- ³⁵Y. M. Niquet, C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **65**, 165334 (2002).
- ³⁶T. Rakshit, G. C. Liang, A. W. Ghosh, M. C. Hersam, and S. Datta, *Phys. Rev. B* **72**, 125305 (2005).
- ³⁷These calculations have been performed using the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP); <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>; G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- ³⁸E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Jansen, E. W. Meijer, and P. Bäuerle, *Angew. Chem., Int. Ed.* **39**, 2679 (2000).
- ³⁹R. Azumi, G. Götz, T. Debaerdemaeker, and P. Bäuerle, *Chem.-Eur. J.* **6**, 735 (2000).
- ⁴⁰R. Telesca, H. Bolink, S. Yunoki, G. Hadzioannou, P. T. V. Duijnen, J. G. Snijders, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **63**, 155112 (2001).
- ⁴¹M. van Faasen, P. L. de Boeij, R. van Leeuwen, J. A. Berger, and J. G. Snijders, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 186401 (2002).
- ⁴²M. Brun, R. Demadrille, P. Rannou, A. Pron, J. P. Travers, and B. Grévin, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **16**, 2087 (2004).
- ⁴³Y. Terada, K. Miki, M. Fujimori, S. Heike, Y. Suwa, and T. Hashizume, *J. Appl. Phys.* **97**, 124302 (2005).
- ⁴⁴P. Schilinsky, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Biele, and C. J. Brabec, *Chem. Mater.* **17**, 2175 (2005).
- ⁴⁵X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Science* **299**, 542 (2003).
- ⁴⁶J. Repp, G. Meyer, S. M. Stojković, A. Gourdon, and C. Joachim, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005).